

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**INFLUÊNCIA DAS RELAÇÕES DQO/N E S_0/X_0 NA ATIVIDADE DE
MICRORGANISMOS DESNITRIFICANTES**

LUIZ GUSTAVO TAVARES KRAUSE

Prof. PhD. Hugo Moreira Soares

ORIENTADOR

Prof. PhD. Willibaldo Schmidell Neto

CO - ORIENTADOR

FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO 2006
SC – BRASIL

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA (UFSC)
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS (EQA)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**INFLUÊNCIA DAS RELAÇÕES DQO/N E S_0/X_0 NA ATIVIDADE DE
MICRORGANISMOS DESNITRIFICANTES**

LUIZ GUSTAVO TAVARES KRAUSE

Dissertação apresentada a Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos.

Prof. PhD. Hugo Moreira Soares

ORIENTADOR

Prof. PhD. Willibaldo Schmidell Neto

CO - ORIENTADOR

FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO 2006

SC – BRASIL

Embora ninguém possa voltar atrás para ter um novo começo, qualquer um pode começar de novo para ter um novo fim.(Chico Xavier)

Dedico este trabalho aos meus pais em
agradecimento ao amor e confiança que
sempre depositaram em mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus , pela sua imensa luz e amor, possibilitando o meu crescimento profissional e espiritual.

Gostaria de agradecer ao meu pai Felipe e minha mãe Marlene, as pessoas mais especiais em minha vida. Palavras são poucas para expressar a gratidão e o carinho que sinto por vocês. Muito obrigado pelo apoio, carinho e incentivo que sempre tiveram por mim. Pelo apoio nos momentos que mais precisei e pela confiança que sempre depositaram em mim.

Aos meus irmãos Frederico e Ana Rita, minha prima Letícia e aos meus avós Geldy (in memoriam) e Elmo, por sempre se fazerem presentes em minha vida dando apoio e amizade todos os dias.

Ao meu orientador e amigo Hugo Soares, pela orientação, amizade, paciência e dedicação no decorrer desse trabalho. E principalmente pelo conhecimento transmitido durante a realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador Willibaldo Schimidell o meu agradecimento pelo apoio e incentivo que sempre demonstrou. À professora Valéria Reginatto pela amizade e apoio no decorrer desses dois anos.

Aos meus amigos de muitos anos, André, Fabiano, Fernanda, Alex, Raíssa, Bianca, Francieli, a minha eterna gratidão, pois mesmo com a distância que por muitas vezes nos separou, não abalou em nada nossa amizade, muito pelo contrário. Onde vou levo vocês no meu coração.

Aos meus grandes amigos e por esses dois anos que se passaram, minha família, Franciello e Julio o meu muito obrigado pelo apoio, companheirismo, “paciência” e principalmente pela amizade. Aos demais companheiros do “Xatô”, Paulinho, Renata, Gisele, Cristina, Manfred e demais agregados o meu agradecimento pela amizade.

À galera da pós-graduação, Gisa, Marcelo, Aninha, Marcela, Fernanda, Bruno, Aziza e muitos outros, pelo bate papo, estudos, almoços no “RU” e no “Star girl” o meu agradecimento e votos que esses dois anos de convívio se transformem em uma grande amizade.

À secretaria da Pós-Graduação e principalmente ao Edvilson, pela competência e atenção que sempre teve comigo.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

Por último, gostaria de agradecer a “Família LTE”, Sonia, Núbia, Raquel, Rafael e Mônica, por terem proporcionado o melhor ambiente de trabalho possível, pelo carinho, amizade e companheirismo. Em especial aos grandes amigos Fabrício, Cris, Estela, Angelina e Dani, pela grande amizade, incentivo e apoio em todas as horas.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE FIGURAS	v
NOMENCLATURA	vii
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo Geral	4
2.2 Objetivos específicos.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Transformação do Nitrogênio na Natureza	5
3.2. Contaminações causadas pelo Nitrogênio sob diferentes formas	8
3.3. Processos de Remoção de Nitrogênio	11
3.3.1 Processo de Nitrificação/Desnitrificação	13
3.3.2. Novos Processos na Remoção de Nitrogênio.....	26
4. MATERIAS E MÉTODOS.....	32
4.1 Inóculo Utilizado para os Ensaios de Desnitrificação.....	32
4.1.1 Inóculo Primário.....	32
4.1.2. Sistema de Operação	32
4.1.3. Meio de Cultura.....	33
4.1.4. Monitoramento do Reator	34
4.2. Ensaios de Atividades Desnitrificantes	35
4.2.1. Ensaio Desnitrificante	37
4.2.2. Velocidades Iniciais Específicas de Consumo	38
4.2.3. Cálculo da Eficiência de Desnitrificação	38
4.2.4 Relação $\Delta DQO/\Delta N$ para diferentes relações DQO/N	39
4.3. Métodos Analíticos	39
4.3.1. Determinação de DQO	39
4.3.2. Determinação de Nitrato	40
4.3.3. Determinação de Nitrito	40
4.3.5. Determinação de Amônio.....	40
4.3.6. Determinação dos Sólidos Suspensos Totais	41

4.3.7. Determinação do pH.....	41
4.3.8. Oxigênio Dissolvido.....	41
4.3.9. Microscopia Eletrônica de Varredura	42
5. RESULTADOS E DISCUSSOES	43
5.1. Controle do Reator	43
5.2 Ensaio Cinéticos de Desnitrificação em diferentes relações DQO/N.....	47
5.3 Ensaio Cinéticos em diferentes relações S_0/X_0	55
5.3.1 Influência da concentração celular inicial (X_0)	55
5.3.2 Influência da concentração inicial de substrato (S_0).	60
5.4 Considerações Finais.....	65
6.CONCLUSÕES.....	67
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69
ANEXO 1	79
ANEXO 2.....	86
ANEXO 3	89
ANEXO 4.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Formas e estados de oxidação do nitrogênio inorgânico.....	5
Tabela 3.2.: Efeito de vários processos de tratamento do nitrogênio.....	12
Tabela 3.3: Relações entre a fração de organismos nitrificantes e a razão DBO/NTK.....	17
Tabela 3.4: Valores das constantes cinéticas para Desnitrificação em esgoto sanitário.....	20
Tabela 3.5: Velocidades específicas de desnitrificação.....	22
Tabela 4.1: Composição do meio de micronutrientes.....	33
Tabela 4.2: Solução Traço de Metais.....	33
Tabela 4.3: Frequência do acompanhamento analítico do reator.....	34
Tabela 4.4: Composição dos meios utilizados nos experimentos do estudo da influência da relação DQO/N.....	36
Tabela 4.5: Composição dos meios utilizados nos experimentos da influência da relação S_0/X_0 variando a concentração celular inicial (X_0).....	36
Tabela 4.6: Composição dos meios utilizados nos experimentos do estudo da influência da relação S_0/X_0 variando a concentração inicial de substrato (S_0).....	37
Tabela 5.1: Concentração celular durante o período de operação do reator SBR para manutenção do inoculo.....	46
Tabela 5.2: Velocidades específicas iniciais de crescimento em diferentes relações DQO/N.....	49
Tabela 5.3: Velocidades iniciais específicas de consumo de DQO em diferentes relações DQO/N.....	50
Tabela 5.4 : Velocidades iniciais específicas de consumo de NO_3^- em diferentes relações DQO/N.....	52
Tabela 5.5: Consumo de Carbono e Nitrogênio nas diferentes relações DQO/N.....	53
Tabela 5.6: Velocidades específicas iniciais de crescimento celular em diferentes concentrações de X_0	56
Tabela 5.7: Porcentagem de remoção e velocidades iniciais específicas de consumo de DQO em diferentes concentrações de X_0	58
Tabela 5.8: Velocidades iniciais de consumo de NO_3 em diferentes concentrações de X_0	59
Tabela 5.9: Velocidades específicas iniciais de crescimento celular em diferentes concentrações de S_0	61

Tabela 5.10: Velocidades iniciais específicas de Consumo de DQO e % de Remoção de DQO em diferentes concentrações S_0	63
Tabela 5.11: Velocidades iniciais de consumo de NO_3 em diferentes concentrações S_0	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Ciclo do Nitrogênio.....	6
Figura 3.2: Curva de equilíbrio entre as formas NH_3 e NH_4^+	8
Figura 3.3: Influência da temperatura e da máxima vazão específica de alimentação, em reator contínuo submetido à lavagem de células.....	16
Figura 3.4: Eficiência na desnitrificação em diferentes relações C/N e fonte de carbono..	19
Figura 3.5: Nitrificação e Desnitrificação em Lodos Separados.....	23
Figura 3.6: Processo UCT.....	23
Figura 3.7: Processo BARDENPHO.....	24
Figura 3.8: Eficiência teórica da desnitrificação em função da razão de reciclo.....	25
Figura 3.9: Esquema de operação do reator SBR.....	26
Figura 3.10: Representação esquemática do processo SHARON.....	28
Figura 3.11: Representação esquemática do processo ANAMMOX.....	29
Figura 3.12: Esquema representativo do processo SHARON e ANAMMOX.....	30
Figura 5.1: Valores de DQO na entrada e saída do reator gerador de inóculo.....	44
Figura 5.2: Valores das concentrações dos compostos nitrogenados na entrada e saída do reator gerador de inóculo.....	44
Figura 5.3: Eficiência de remoção de DQO e N-NO_3^- no reator gerador de inóculo.....	45
Figura 5.4: Relação entre $\Delta\text{DQO}/\Delta\text{N}$ de entrada e saída do reator gerador de inóculo.....	45
Figura 5.5: Microscopia eletrônica de varredura mostrando a estrutura do floco com um aumento de 30 e 125X respectivamente.....	47
Figura 5.6: SST x t nas diferentes relações DQO/N. a) DQO/N = 1, b) DQO/N = 2, c) DQO/N = 3, d) DQO/N = 5, e) DQO/N = 6 e f) DQO/N = 9.....	48
Figura 5.7: Consumo de DQO para diferentes relações DQO/N- NO_3^-	49
Figura 5.8: Concentração dos compostos nitrogenados ao longo do tempo em diferentes relações DQO/N. a) DQO/N = 1, b) DQO/N = 2, c) DQO/N = 3, d) DQO/N = 5, e) DQO/N = 6 e f) DQO/N = 9.....	51
Figura 5.9: Curva de $Q_{\text{NO}_3\text{X}}$ para diferentes concentrações iniciais de DQO.....	55

Figura 5.10: Crescimento celular em diferentes concentrações X_0 . a) $X_0 = 0,23$, b) $X_0 = 0,31$, c) $X_0 = 0,40$, d) $X_0 = 0,51$	56
Figura 5.11: Consumo de DQO em diferentes concentrações X_0 . a) $X_0 = 0,23$, b) $X_0 = 0,31$, c) $X_0 = 0,40$, d) $X_0 = 0,51$	57
Figura 5.12: Concentração dos compostos nitrogenados ao longo do tempo em diferentes concentrações de X_0 . a) $X_0 = 0,23$, b) $X_0 = 0,31$, c) $X_0 = 0,40$ e d) $X_0 = 0,51$	58
Figura 5.13: Crescimento celular em diferentes concentrações de S_0 . a) $103\text{mgN-NO}_3^-/\text{L}$, b) $227\text{mgN-NO}_3^-/\text{L}$, c) $315\text{mgN-NO}_3^-/\text{L}$, d) $415\text{mgN-NO}_3^-/\text{L}$, e) $512\text{mgN-NO}_3^-/\text{L}$	61
Figura 5.14: Consumo de DQO em diferentes concentrações de S_0	62
Figura 5.15: Concentração dos compostos nitrogenados ao longo do tempo em diferentes concentrações S_0 . a) $103\text{mgN-NO}_3^-/\text{L}$, b) $227\text{mgN-NO}_3^-/\text{L}$, c) $315\text{mgN-NO}_3^-/\text{L}$, d) $415\text{mgN-NO}_3^-/\text{L}$, e) $512\text{mgN-NO}_3^-/\text{L}$	64
Figura 5.16: Eficiência de desnitrificação nas diferentes condições.....	65

NOMENCLATURA

ANAMMOX	Anaerobic Ammonium Oxidation Process
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
ΔG°	Variação da energia livre de Gibbs
$\mu_{\text{máx}}$	Velocidade específica máxima de crescimento
K_s	Constante de afinidade pelo substrato
ATP	Adenosina trifosfato
N-NO_3^-	Concentração de nitrogênio na forma de nitrato
N-NO_2^-	Concentração de nitrogênio na forma de nitrito
N-NH_4^+	Concentração de nitrogênio na forma de amônio
C/N	Relação carbono nitrogênio
DQO/N	Relação DQO nitrogênio
Q	Vazão de alimentação
$q'_{\text{NO}_3\text{X}}$	Velocidade específica inicial de consumo de nitrato
q'_{DQOX}	Velocidade específica inicial de consumo de DQO
OLAND	Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification
SBR	Sequential Batch Reactor
SHARON	Single Reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
TRH	Tempo de Retenção Hidráulica

RESUMO

As atividades industriais e agro-industriais do Estado de Santa Catarina tem colaborado intensamente para a redução da qualidade da água dos mananciais existentes naquela região. A suinocultura é um dos setores que mais vem contribuindo para a deteriorização do meio ambiente na mesma. Dentre os problemas ambientais causados pelo lançamento dos dejetos de suínos nos corpos receptores, pode-se citar a eutrofização e a contaminação por produtos nocivos como nitrito e nitrato que oferecem riscos carcinogênicos ao homem. O nitrogênio pode ser removido por meio de processos biológicos ou físico-químicos. Dentre as alternativas, os processos biológicos são os que oferecem custos relativamente baixos, quando comparados com os processos físico-químicos. Entre os processos biológicos para a remoção de nitrogênio o processo usualmente mais adotado é o de nitrificação/desnitrificação. O processo de desnitrificação heterotrófica consiste da redução do nitrato a nitrogênio gasoso e a concomitante oxidação de compostos orgânicos, eliminando-se desta forma o impacto ambiental gerado por estes compostos. Para uma eficiente aplicação deste processo, devem ser observadas as relações estequiométricas entre doador e aceptor de elétrons, para que não ocorra a formação de compostos intermediários ou de produtos indesejáveis. As principais condições ambientais a serem atendidas são: temperatura, pH do meio, fonte de carbono com adequada relação C/N, baixa concentração de substâncias tóxicas e ausência de oxigênio no meio. Neste contexto, este trabalho teve como por objetivo avaliar alguns fatores que interferem na atividade dos microrganismos desnitrificantes e assim procurar indicar condições mais adequadas para o estabelecimento de uma metodologia para testes cinéticos de desnitrificação. Como variáveis para o estudo, avaliou-se a influencia da relação DQO/N e das relações S_0/X_0 no sistema. A faixa em que a relação DQO/N apresentou melhores resultados, foi entre 3 e 5 mgO₂/mgN-NO₃⁻, obtendo-se uma velocidade de remoção inicial específica de nitrato máxima de 83 mg N-NO₃⁻/gSST.h. A faixa onde as relações S_0/X_0 apresentaram valores mais satisfatórios foi de $0,54 < S_0/X_0 < 0,74$ gN/gSST, apresentando uma eficiência média de remoção de nitrato de 95%. A concentração inicial de substrato (S_0), demonstrou que altas concentrações de nitrato no meio ocasionam em uma maior quantidade de nitrito intermediário, possivelmente pela inibição das enzimas nitrito redutase, comprometendo o processo de desnitrificação.

ABSTRACT

The industrial and agro industrial activities of Santa Catarina's State have deeply collaborated for the reduction of water quality of the existed water sources in that region. The swine production is one of the sectors which most is contributing for the damage of the environment in the same area. Among the environment problems caused by lancing swines objects on the receptors bodies, it can be cited the eutrofization and the contaminations by harmful products like nitrite e nitrate which offer carcinogenic risks to the man. The nitrogen can be removed by biological or physic-chemical process. Among the alternatives, the biological process is those who offer low cost relatively, when compared with physic-chemical process. Between the biological processes for the nitrogen removal the process most used is the nitrification/ denitrification. The heterotrophic denitrification process consists of the nitrate reduction to nitrogen gas and the concomitant oxidation of the organic composition, eliminating of this form the environment impact generated by this composition. For an efficient application of this process, it must be observed the stochiometric relations between electron donor and acceptor, to avoid formation of intermediary compositions or undesirable products. The principal ambient conditions to be attended are: temperature, the pH media, and carbon source with the appropriate relation C/N, low concentration of toxic substances and oxygen absence on the media. In this context, this work has as an objective to evaluate some factors that intervene on the activity of the denitrificants microorganisms and with that look for better conditions for the establishment of a methodology for this kinetic's denitrification tests. As variables for the study, it was evaluated the influence of relation DQO/N and the system relations S_0/X_0 . The band which the relation DQO/N presented better results was between 3 and 5 $\text{mgO}_2/\text{mgN-NO}_3^-$, obtained maximal specifics initial removal velocity of nitrate of the 83 $\text{mgN-NO}_3^-/\text{gSST.h}$. The band where the relations S_0/X_0 presented more satisfactory values was $0,54 < S_0/X_0 < 0,74 \text{ gN/gSST}$, presenting a mean efficiency of nitrate removal of the 95%. The initial substrate concentration (S_0), demonstrated that high concentrations of nitrate on the no media causes a grater amount of intermediary nitrite, possibly for the inhibition of the nitrite redutase enzymes, compromising the denitrification process.

1. INTRODUÇÃO

A escassez de água com qualidade adequada ao consumo humano tem chamado a atenção da comunidade científica e da sociedade para a fragilidade dos ciclos naturais, responsáveis pela renovação e pela disponibilidade da água que vem sendo utilizada desde os primórdios das civilizações em diferentes partes do mundo.

Como consequência do crescimento acentuado das atividades urbanas e agropecuárias, experimentado pela maioria dos países desenvolvidos e também pelos em desenvolvimento, o despejo indiscriminado de resíduos, provenientes de indústrias e esgotos domésticos, acaba por aumentar estes problemas, causando contaminação nos solos, rios, mares e lençóis freáticos.

Parte dos problemas de qualidade da água deve-se à contaminação dos mananciais por nutrientes, em especial, pelo nitrogênio nas formas de amônia e nitrato, sendo a agricultura uma importante fonte poluidora. Sob determinadas condições de solo e clima, o uso excessivo, ou o manejo inadequado, de fertilizantes minerais ou orgânicos pode acarretar no enriquecimento da água em nutrientes, provocando prejuízos ao ambiente e à própria saúde humana.

Além dos fertilizantes usados no plantio, a produção de animais em grande escala está associada a sérios problemas ambientais, geralmente localizadas em regiões bem definidas e próximas às grandes indústrias frigoríficas. O Estado de Santa Catarina é responsável por cerca de 70 % da produção de carne suína no Brasil, contendo um rebanho de aproximadamente 5,5 milhões de cabeças (PESSOTTO, 2005). Este rebanho está dividido basicamente em duas regiões: ao sul em Braço do Norte e ao oeste em Concórdia/Chapecó. Os problemas ambientais causados pela produção de suínos nestas regiões já alcançou limites críticos, urgindo soluções em curto prazo.

É essencial a remoção de nutrientes das águas residuárias, em especial o nitrogênio, pois juntamente com o fósforo, este nutriente ocasiona o crescimento excessivo de algas, ocasionando o problema de eutrofização de lagos e represas. Essas algas ao se decomporem, em razão da atividade das bactérias, diminuem consideravelmente a concentração de oxigênio dissolvido nas águas, o que ocasiona uma forte perda da qualidade da mesma.

Os órgãos de controle de poluição em todo o mundo tentam estabelecer parâmetros de qualidade da água residuária, relativos às concentrações dos compostos nitrogenados, que sejam passíveis de serem atingidos pelos processos de tratamento hoje existentes. Portanto, a

busca por tecnologias eficientes e de baixo custo para a remoção destes compostos é um grande desafio e tem sido tema de muitas investigações.

Apesar dos processos físico-químicos apresentarem maior eficiência, os processos biológicos têm sido utilizados para tratar águas residuárias domésticas na grande maioria dos casos, devido principalmente, aos custos envolvidos. Já para efluentes industriais, o grande desafio tem sido a remoção de correntes com altas concentrações de nitrogênio.

O processo clássico para a remoção de nitrogênio é o de nitrificação e desnitrificação. Este processo envolve uma primeira fase em que bactérias, principalmente as autótrofas pertencentes ao gênero *Nitrosomonas*, oxidam o amônio a nitrito; a seguir, as bactérias pertencentes em particular ao gênero *Nitrobacter* oxidam o nitrito a nitrato, ocorrendo estas duas fases em aerobiose. Numa segunda etapa, o nitrato formado é convertido em nitrogênio gasoso por bactérias quimiorganotróficas, que necessitam de uma fonte de carbono para completar o processo (HENZE, *et al.*, 1997, VON SPERLING, 1996).

Para águas residuárias que possuem uma relação entre matéria orgânica carbonácea e nitrogênio (C/N) adequada, o processo de nitrificação seguido de desnitrificação tem sido aplicado com sucesso. As condições operacionais e ambientais para estes sistemas, como pH, temperatura, relação carbono/nitrogênio (C/N), relação substrato:biomassa (S_0/X_0), tipo de fonte de carbono, entre outros, encontram-se razoavelmente bem estabelecidos na literatura especializada (SÁNCHEZ *et al.*, 2000). Entretanto, as condições ambientais operacionais ótimas, que levam à maior eficiência de um processo biológico estarão sempre relacionadas com o tipo e a qualidade da biomassa presente no reator, e, por consequência, com a competição existente entre os microrganismos que a compõe (PERCHERON *et al.*, 1999).

As medidas de concentração de substratos e produtos intermediários e finais, bem como os cálculos de suas eficiências de conversão são parâmetros imprescindíveis no controle do processo de nitrificação/desnitrificação. No entanto, a complementação com informações sobre a capacidade dos microrganismos em realizar suas funções é de extrema importância. Neste sentido, ensaios de atividade específica são importantes ferramentas no estudo da abundância das populações microbianas que compõe uma biomassa mista, fornecendo informações a respeito das possíveis alterações ocorridas nas populações quando expostas às diferentes condições operacionais e/ou ambientais.

Muitos estudos têm sido realizados no sentido de estabelecer diretrizes para a medida da atividade dos microrganismos nitrificantes. Particularmente, a facilidade de realização de ensaios respirométricos é um dos fatores que beneficiam este desenvolvimento. Por outro lado, as informações sobre as floras de microrganismos desnitrificantes têm sido pouco

reportadas, devido às dificuldades de conduzir estes testes de forma sistemática. Esta carência de informações a respeito da desnitrificação motivou a realização deste trabalho, visando a avaliação do comportamento de uma flora de microrganismos desnitrificantes adaptada a um meio de cultura contendo altas concentrações de nitrogênio. Neste sentido, foi estudada a influência de fatores como as relações DQO/N e S_0/X_0 , bem como a influência da concentração inicial de microrganismos na atividade destas bactérias.

O presente trabalho foi desenvolvido como parte das atividades de um projeto intitulado “Desenvolvimento de Novos Sistemas de Tratamento para Remoção de Nitrogênio em Resíduos com Alta Carga de Nutrientes Visando sua Aplicação a Dejetos Suínos”, que conta com a participação do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (EQA/UFSC), Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias (EMBRAPA) e do Agricultural Research Service (USDA-ARS).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência de fatores ambientais na atividade de uma flora de microrganismos desnitrificantes heterótrofos, adaptada a altas concentrações de nitrogênio, visando propor diretrizes para a realização de testes de atividade específica.

2.2 Objetivos específicos

- Estabelecer uma flora de microrganismos desnitrificantes heterótrofos em um reator SBR, adaptada a altas concentrações de nitrogênio, para a utilização destes, nos ensaios de atividade desnitrificante;
- Verificar a influência da relação entre o doador (acetato) e o aceptor (nitrato) de elétrons, na atividade desnitrificante heterotrófica, determinando em que condições esta atividade é potencializada;
- Verificar a influência da relação entre os substratos (acetato e nitrato) e a quantidade de biomassa (células), na atividade desnitrificante heterotrófica, determinando em que condições têm-se a melhor performance da biomassa desnitrificante;
- Verificar em que condições ambientais ocorrem o acúmulo dos intermediários da redução do nitrato, bem como o efeito deste fenômeno na atividade dos microrganismos desnitrificantes.

3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Transformação do Nitrogênio na Natureza

O nitrogênio (N) é um elemento químico de essencial importância na composição de uma vasta quantidade de moléculas orgânicas, como proteínas e ácidos nucleicos, que são essenciais aos seres vivos (HAGOPIAN & RILEY, 1998). Por isso, este elemento é considerado como um dos principais fatores limitantes à vida, participando de processos primários em dinâmicas dos ecossistemas. Sendo assim, é de fundamental importância o estudo detalhado de todo o seu ciclo na natureza.

Além da sua presença em moléculas orgânicas, o nitrogênio apresenta-se de várias formas inorgânicas, em diferentes estados de oxidação, conforme apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Formas e estados de oxidação do nitrogênio inorgânico

Forma	Fórmula	Estado de oxidação do nitrogênio
Amônia	NH_3	-3
Íon amônio	NH_4^+	-3
Nitrogênio gasoso	N_2	0
Íon nitrito	NO_2^-	+3
Íon nitrato	NO_3^-	+5

Fonte: Adaptado de VAN HAANDEL & MARAIS, (1999)

A presença e a predominância de cada uma destas espécies químicas na natureza depende de uma série de fatores ambientais, sendo as mesmas intercambiadas através de processos biológicos ou físico-químicos que se mantêm em equilíbrio. A Figura 3.1 apresenta de forma esquemática, as principais origens e transformações do nitrogênio em seu processo cíclico e suas diferentes vias metabólicas.

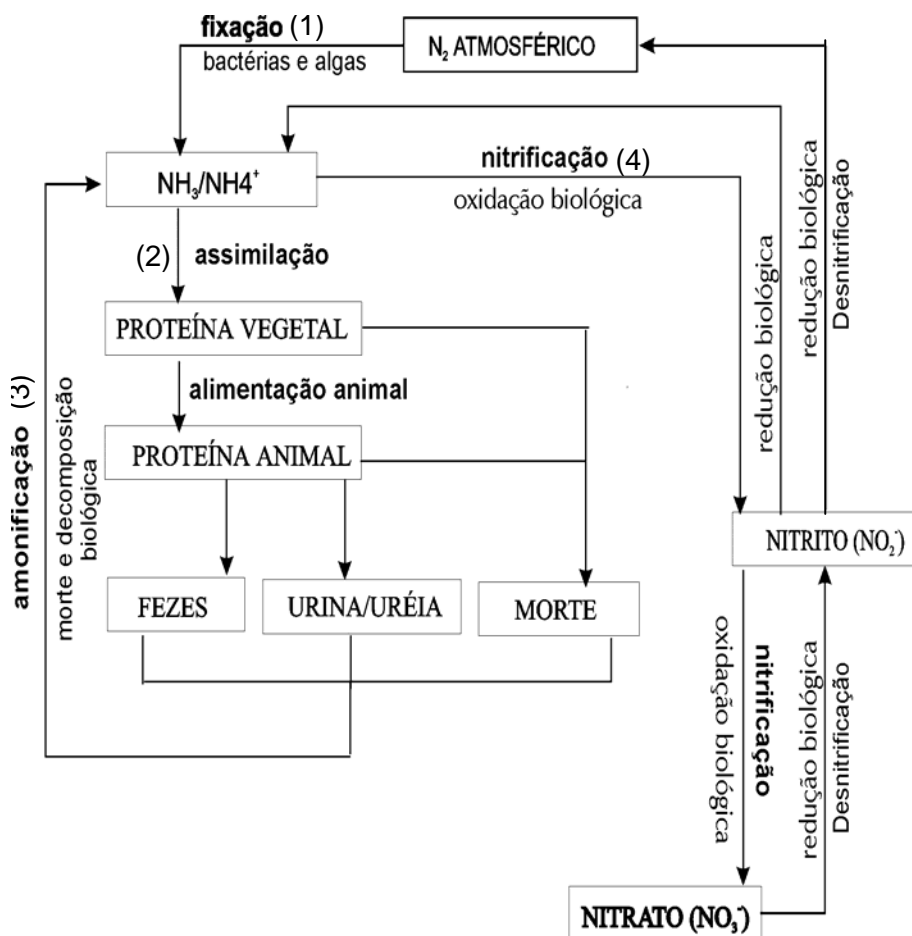
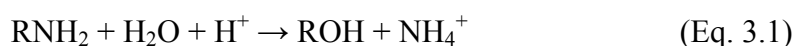


Figura 3.1: Ciclo do Nitrogênio (PELISSER, 2001).

O nitrogênio gasoso (N_2) se apresenta em grande quantidade disponível no ar (79%), porém, sua assimilação na forma em que se apresenta não é possível de ser realizada pela maioria dos seres vivos (EPA, 1993). Sua introdução na cadeia alimentar é feita através de sua redução no solo ou na água por organismos como bactérias fixadoras de nitrogênio e algas verdes-azuis (cianobactérias), formando sais de amônio, que posteriormente são utilizados por uma série de organismos e plantas e incorporados à matéria orgânica na forma de proteínas e ácidos nucleicos. Este processo é denominado fixação e ocorre de forma não-simbiótica, por microrganismos que vivem normalmente associados às raízes de plantas leguminosas.

A fixação bacteriana do nitrogênio é um processo metabólico que necessita de energia para quebrar a tripla ligação do nitrogênio ($N \equiv N$). Cerca de 85% da fixação de nitrogênio na Terra são de origem biológica. O processo de fixação também pode ocorrer quimicamente na atmosfera, via descargas elétricas, através da fixação industrial (indústria de fertilizantes) ou por processos de queima de combustíveis fósseis (BROCK, 1997).

Grande parte do nitrogênio encontrado no solo provém de materiais orgânicos mortos, nos quais encontram-se na forma de compostos orgânicos complexos, tais como proteínas, aminoácidos, ácidos nucleicos e nucleotídeos. Entretanto, estes compostos nitrogenados são rapidamente decompostos em substâncias mais simples por organismos que vivem nos solos. As bactérias saprófitas e várias espécies de fungos são os principais responsáveis pela decomposição de materiais orgânicos mortos. Estes microrganismos utilizam as proteínas e os aminoácidos como fonte para suas próprias proteínas e liberam o excesso de nitrogênio sob a forma de amônio (NH_4^+). Este processo é denominado amonificação. O nitrogênio pode ser fornecido sob a forma de gás amoníaco (NH_3), mas este processo ocorre geralmente apenas durante a decomposição de grandes quantidades de materiais ricos em nitrogênio, como numa grande porção de adubo ou fertilizante. Em geral, a amônia produzida por amonificação é dissolvida na água do solo, onde se combina a prótons para formar o íon amônio. A equação 3.1 apresenta um modelo simplificado para a reação de amonificação (BROCK, 1994).



O nitrogênio amoniacal produzido pela decomposição da matéria orgânica ou pela fixação do nitrogênio gasoso encontra-se dissolvido no meio e a forma em que se apresenta depende do pH e da temperatura. A distribuição relativa do nitrogênio na forma de amônia molecular e do íon amônio pode ser expressa pela equação de equilíbrio (equação 3.2) e as curvas que representam este equilíbrio estão apresentadas na Figura 3.2.



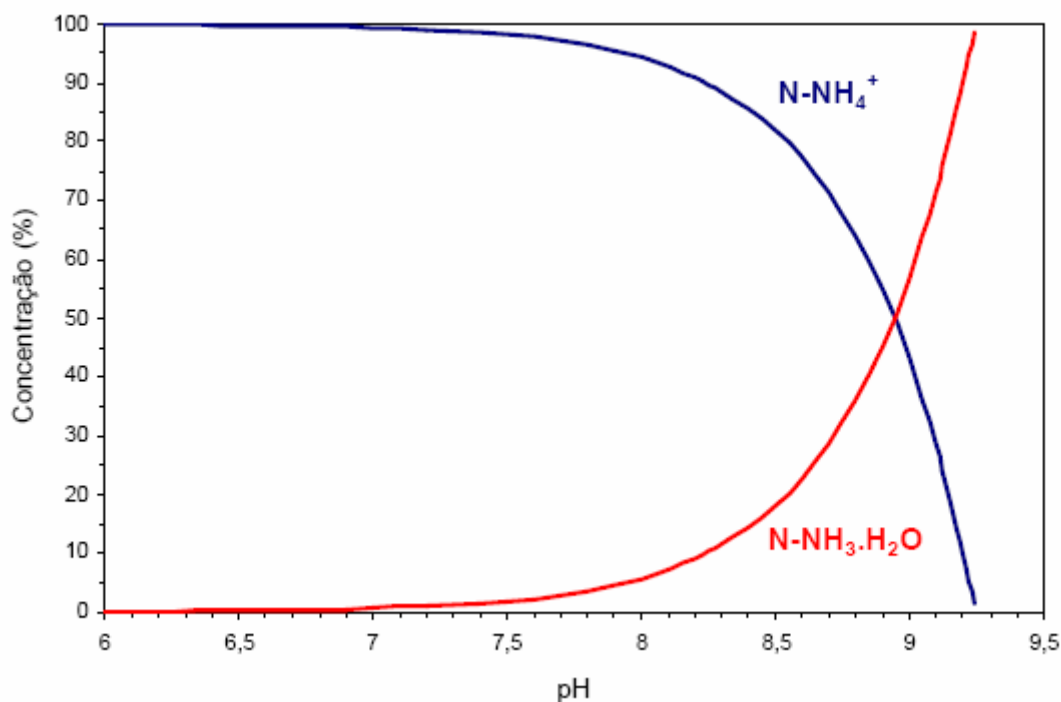


Figura3. 2:Curva de equilíbrio entre as formas NH_3 e NH_4^+ (PRATES, 1997 apud KIELING 2004)

A amônia produzida e não assimilada é exposta ao meio ambiente, sendo então metabolizada por uma série de microrganismos que irão utilizá-la como um composto aceptor final de elétrons, numa série de transformações que irão culminar na produção de nitrogênio gasoso, fechando o seu ciclo na natureza. As particularidades destas transformações são temas específicos deste trabalho e será abordado com detalhes no item 3.3.

3.2. Contaminações causadas pelo Nitrogênio sob diferentes formas

Compostos nitrogenados podem ser introduzidos em corpos hídricos através de fontes naturais ou como consequência de atividades antropogênicas. A fixação biológica, processos de precipitações, escoamento e drenagem rural são alguns exemplos de fontes naturais de nitrogênio. Atividades como fertilização de solos e queima de combustíveis fósseis contribuem altamente para o aumento da concentração de nitrogênio das fontes naturais como aquíferos subterrâneos, chuvas e corpos receptores; outras fontes de contaminação do meio ambiente por nitrogênio são as correntes subterrâneas de áreas urbanas, sistemas confinados de produção de animais (avicultura, suinocultura, etc.), esgotos domésticos municipais,

drenagem de sub-superfície de terras agrícolas e de fossas sépticas e efluentes industriais (EPA, 1993).

Dentre os efluentes industriais com alta concentração de nitrogênio podem-se citar aqueles provenientes da produção de fertilizantes, do processamento de produtos protéicos em geral, de refinarias de petróleo, fábricas de fibra sintética e indústrias químicas (WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, 1991).

Os dejetos provenientes da criação de animais para abate também contribuem como fonte de nitrogênio. Nas águas residuárias provenientes do manejo de suínos, por exemplo, 90% do nitrogênio total dissolvido, provêm da degradação da matéria orgânica e se encontra na forma de amônia (LIAO et al, 1995). Na região Oeste de Santa Catarina, por exemplo, a contribuição por rebanhos suínos (aproximadamente 3,5 milhões de cabeças) como fonte de matéria nitrogenada é, em termos de DBO_5 , correspondente à carga produzida por 12 milhões de pessoas (BAVARESCO, 1998).

O material fecal e a urina são as principais fontes de nitrogênio em esgotos domésticos. Nestes, as formas mais comumente encontradas de nitrogênio são: nitrogênio orgânico, amoniacal, nitrato e nitrito, sendo este último instável e oxidado a nitrato.

Em esgotos domésticos frescos, cerca de 60% do nitrogênio presente está sob a forma orgânica e 40% na forma amoniacal (JENKINS & HERMANOWICZ, 1991). Porém, devido à ação bacteriana sob o material protéico e hidrólise da uréia, o esgoto afluente, em estações de tratamento, se encontra com aproximadamente 75% de nitrogênio amoniacal, sendo o restante nitrogênio orgânico (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999). A concentração de nitrogênio amoniacal presente nestes esgotos domésticos encontra-se próxima a $35 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$. Esta se apresenta de forma diluída quando comparada com outros efluentes ricos em nitrogênio, tais como efluentes de indústria frigoríficas, que apresentam uma concentração média de $170 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ (GRAY, 1992; MIRANDA et al., 2000).

O aumento populacional e, em contra partida, o aumento da quantidade de esgoto doméstico, ocasiona um desequilíbrio entre a quantidade de nitrogênio descartado e a população microbiana que oxida a matéria orgânica presente. Portanto boa parte do nitrogênio acaba sendo removida por atividade heterotrófica convencional, incorporando na biomassa microbiana. O nitrogênio residual é descartado nos cursos d'água estimulando a atividade autotrófica, ocasionando a eutrofização. A utilização do nitrogênio por fotoautótrofos produz uma grande quantidade de biomassa na forma de algas (GRAY, 1992).

Das diversas formas de nitrogênio presentes no solo, a amônia (NH_3) e em especial o nitrato (NO_3^-) são aquelas que irão causar a perda de qualidade da água dos mananciais

próximos. Embora a amônia estando presente na água seja altamente letal aos peixes pela toxicidade que representa para este grupo da fauna, quando originadas no solo ou aplicada via fertilizantes, essa molécula tende a ser convertida a amônio (NH_4^+) e este por sua vez é convertido a nitrato, por processos microbianos (RESENDE, 2002). Portanto, o nitrato é a principal forma de nitrogênio associada à contaminação da água pelas atividades agropecuárias. Isto ocorre pelo fato de que o ânion nitrato, caracterizado por ser fracamente retido no solo, tende a permanecer mais em solução, principalmente nas camadas superficiais do solo, onde a matéria orgânica acentua o caráter eletronegativo das partículas do solo (repelindo o nitrato). Em solução no solo o nitrato é muito propenso ao processo de lixiviação e ao longo do tempo pode haver considerável incremento nos teores de nitrato nas águas profundas (RESENDE, 2002).

A intensidade do processo de contaminação depende principalmente das quantidades de nitrato presentes ou adicionadas ao solo e da permeabilidade do lençol freático. Merece destaque também o fato de que a elevação dos teores de nitrato na água é indicativo de risco potencial para a presença de outras substâncias indesejáveis, tais como outras moléculas sintéticas de defensivos agrícolas, que possivelmente se comportam de forma análoga ao nitrato.

Pessoas adultas podem ingerir quantidades relativamente altas de nitrato por meio de alimentos e da água e excretá-lo pela urina sem maiores prejuízos à saúde. Contudo, bebês menores de seis meses de idade possuem bactérias no trato digestivo que reduzem o nitrato a nitrito, podendo haver envenenamento. Quando o nitrito alcança a corrente sanguínea, ocorre reação com a hemoglobina, formando o composto metahemoglobina o qual diminui a capacidade de o sangue transportar oxigênio. Nessa situação, a criança pode sofrer asfixia ficando com a pele azulada, especialmente, ao redor dos olhos e da boca, sintomas típicos da metahemoglobinemia ou síndrome do bebê azul. A doença é letal quando 70% da hemoglobina do corpo é convertida em metahemoglobina (ZUBLENA et al., 2001, apud RESENDE, 2002).

Problemas podem ocorrer com os ruminantes (bovinos e ovinos) e alguns monogástricos (eqüinos) que apresentam certas bactérias no trato digestivo que convertem nitrato em nitrito, levando a uma forma de envenenamento (ZUBLENA et al., 2001, apud RESENDE, 2002).

3.3. Processos de Remoção de Nitrogênio

A remoção de nitrogênio das águas residuárias pode-se dar por processos físico-químicos ou biológicos, mas por razões econômicas, as aplicações de processos biológicos vêm crescendo cada vez mais, porque além de serem extremamente vantajosos economicamente, são na maioria das vezes mais eficientes (FARIAS, 2000; METCALF & EDDY, 1991).

Apenas como forma ilustrativa, a Tabela 3.2 apresenta a listagem dos principais processos físico-químicos e biológicos de remoção de nitrogênio, com alguns valores comparativos de eficiência, podendo-se observar que os processos biológicos estão entre os mais eficientes.

Tabela 3.2.: Efeito de vários processos de tratamento do nitrogênio.

Processos e Operações de Tratamento	Compostos Nitrogenados			% de Remoção de Nitrogênio Total
	Nitrogênio Orgânico	NH₃ - NH₄⁺	NO₃⁻	
Tratamento Convencional				
Primário	10-20% removido	Insignificante	Insignificante	5 - 10
Secundário	15-50% removido	< 10% removido	Insignificante	30 - 70
Processos Biológicos				
Assimilação Bacteriana	Sem efeito	40-70% removido	Insignificante	30 - 70
Desnitrificação	Sem efeito	Sem efeito	80-90%removido	70 - 95
Remoção por algas	Transformação parcial para NH ₃ NH ₄ ⁺	→células	→ células	50 - 80
Processos Químicos				
Cloração ao Breakpoint	Incerto	90-100% removido	Sem efeito	80 - 95
Coagulação química	50-70% removido	Efeito insignificante	Efeito Insignificante	20 - 30
Adsorção de Carbono	30-50% removido	80-97% removido	Efeito Insignificante	10 - 20
Troca Iônica Seletiva para a Amônia	Insignificante, incerto	Efeito insignificante	Sem efeito	70 - 95
Troca Iônica Seletiva para Nitrato	Efeito Insignificante		75-90% removido	70 - 90
Operações Físicas				
Filtração	30-95% de remoção de N em suspensão	Efeito insignificante	Efeito Insignificante	20 - 40
Arraste com Ar		60-95% removido	Sem efeito	50 - 90
Eletrodialise	Sem efeito 100%de N orgânico em suspensão	30-50% removido	30-50% removido	40 - 50

Fonte: METCLAF E EDDY (1991)

As pesquisas de hoje em remoção de nitrogênio estão voltadas para melhorar a eficiência e reduzir custos, otimizando as estratégias de tratamento disponíveis ou buscando implementar novos processos e, possivelmente, novos microrganismos capazes de converter nitrogênio amoniacal em nitrogênio gasoso, sua forma inerte (POLLICE, et al., 2001).

O processo ou sistema de tratamento biológico a ser escolhido está intrinsecamente relacionado ao tipo de microrganismo que se pretende favorecer. Os biorreatores que operam

sob condições de aeração possibilitam o desenvolvimento de microrganismos aeróbios, que através de respiração aeróbia oxidam as moléculas orgânicas e/ou inorgânicas. Nos biorreatores com ausência de aeração (anóxico ou anaeróbio), por sua vez, são selecionados microrganismos capazes de utilizar o metabolismo fermentativo ou respiração anaeróbia. Portanto, a oxidação dos compostos pode ocorrer por diferentes vias do metabolismo microbiano, possibilitando o desenvolvimento de vários aspectos da engenharia dos biorreatores e resultando em variantes dos processos aeróbios e anaeróbios usuais (VAZOLLER, 1988).

A eliminação de nitrogênio mais conhecida ocorre em duas etapas distintas: uma na presença de oxigênio, realizada por microrganismos autótrofos, denominada de nitrificação, onde o íon amônio é oxidado a nitrito e nitrato. Seguida de uma outra na ausência de oxigênio realizada por microrganismos heterótrofos facultativos chamada de desnitrificação, onde o nitrato ou nitrito é reduzido a nitrogênio gasoso (N_2).

Nos dias de hoje tem se dado grande importância a algumas variações nos processos de remoção de nitrogênio de águas residuárias, que são denominados “novos processos”, tais como SHARON, OLAND e CANON, onde ocorre uma nitrificação parcial até nitrito e desnitrificação de nitrito para nitrogênio gasoso, o que ocasiona uma elevada concentração de nitrito no meio. Estes processos ainda estão sendo estudados, e há poucas instalações operando em escala real. Todo esse cuidado é devido ao alto poder de toxicidade do nitrito, no caso de perdas para o ambiente, pois pode trazer prejuízos para as plantas, fauna aquática, microrganismos nitrificantes e até mesmo para a saúde humana (PHILIPS & VERSTRAETE, 2001).

3.3.1 Processo de Nitrificação/Desnitrificação

Nitrificação

Nitrificação é a conversão da amônia a nitrato por meio de ação bacteriana, na presença de oxigênio dissolvido. Esta conversão é realizada em dois distintos estágios, envolvendo diferentes bactérias nitrificantes quimio-autotróficas. A primeira etapa da nitrificação é conhecida como nitritação, na qual o íon amônio é oxidado a nitrito pelo *Nitrosomonas*, porém ABREU (1994) apresenta como novos gêneros na nitritação as seguintes bactérias *Nitrosocystis*, *Nitrospira*, *Nitrosogloea*, *Nitrosovibrio*, *Nitrosococcus* e

Nitrosolobus, e como novos gêneros de bactérias da nitratação as *Nitrocystis*, *Nitrospira*, *Nitrococcus*, *Bactoderma* e *Microderma*. A predominância de uma ou outra espécie dependerá das condições ambientais e nutricionais disponíveis no meio (HAGOPIAN & RILEY, 1998). Essa reação tem como composto intermediário a hidroxilamina (NH₂OH) e esta representada pela equação 3.3.



Em uma segunda etapa, ocorre a nitratação, na qual o nitrito é oxidado a nitrato principalmente pela ação de bactérias denominadas *Nitrobacter*, conforme a equação 3.4:

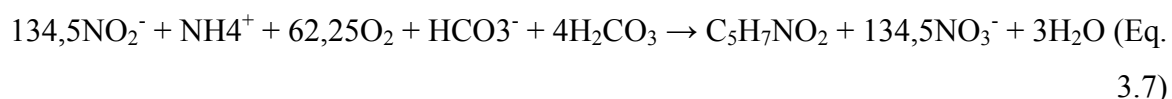
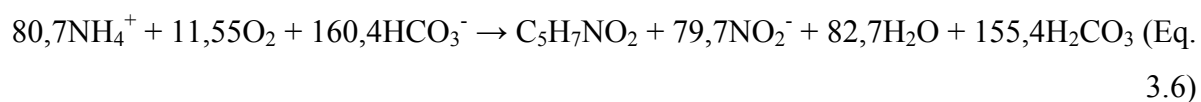


O somatório das duas reações resulta na reação global de nitrificação, conforme mostrado a seguir pela equação 3.5:

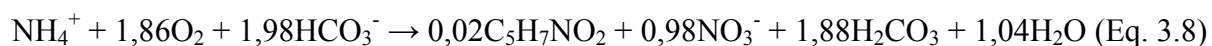


O íon hidrogênio liberado na oxidação do amônio a nitrito ocasiona uma queda no pH do efluente, o que pode ser um problema em sistemas fechados, ou com longo tempo de retenção, pois a redução do pH poderá inibir ou mesmo parar a nitrificação (GRAY, 1992).

HENZE et al. (1997), descreveram as seguintes reações de síntese para a nitritação e nitratação:



As reações apresentadas mostram a estequiometria considerando a formação de células. O somatório das duas reações resulta na reação global conforme mostrado a seguir pela equação 3.8:



Os valores ótimos de pH para o *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* se encontram na faixa de 5 a 9, apresentando faixa ótima entre 6,5 e 8,6. O valor de pH influencia na concentração do íon amônio, afetando a nitrificação (ROS 1993). De acordo com EPA (1993), valores de pH abaixo de 7,0 e acima de 9,8 reduzem a velocidade de nitrificação em cerca de 50%.

Segundo VON SPERLING (1996), a faixa ótima de pH encontra-se entre 7,2 e 8,0. Abaixo de 7,2, têm-se decréscimo de $\mu_{\text{máx}}$ descrito pela equação 3.9.

$$\mu_{\text{máx}}(\text{pH}) = \mu_{\text{máx}} [1 - 0,83 (7,2 - \text{pH})] \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Onde:

$\mu_{\text{máx}}(\text{pH})$ = Velocidade específica máxima de crescimento das bactérias nitrificantes para um dado pH (d^{-1});

$\mu_{\text{máx}}$ = Velocidade específica máxima de crescimento das bactérias nitrificantes (pH de 7,2).

A temperatura interfere na cinética das reações das bactérias nitrificantes, exercendo uma forte influência nas velocidades de nitrificação, pois, a temperatura altera a conformação estrutural de enzimas, promove interferências em funções básicas dos microrganismos e ainda afeta a velocidade difusiva de substrato nas células (GRADY et al., 1980). HENZE et al. relatam que a nitrificação pode ocorrer entre temperaturas de 5 e 50°C.

A Figura 3.3 mostra dados de velocidades específicas máximas de crescimento para *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* em função da temperatura e dos máximos valores das vazões específicas de alimentação em testes de lavagem de células em reator contínuo sem reciclo de células. Para temperaturas superiores a 25 °C, os dados permitem avaliar uma maior atividade do *Nitrosomonas* em relação ao *Nitrobacter*, o que permite imaginar uma maior possibilidade de acúmulo de nitrito do que em temperaturas mais baixas (VERSTRAETE & PHILIPS, 1998).

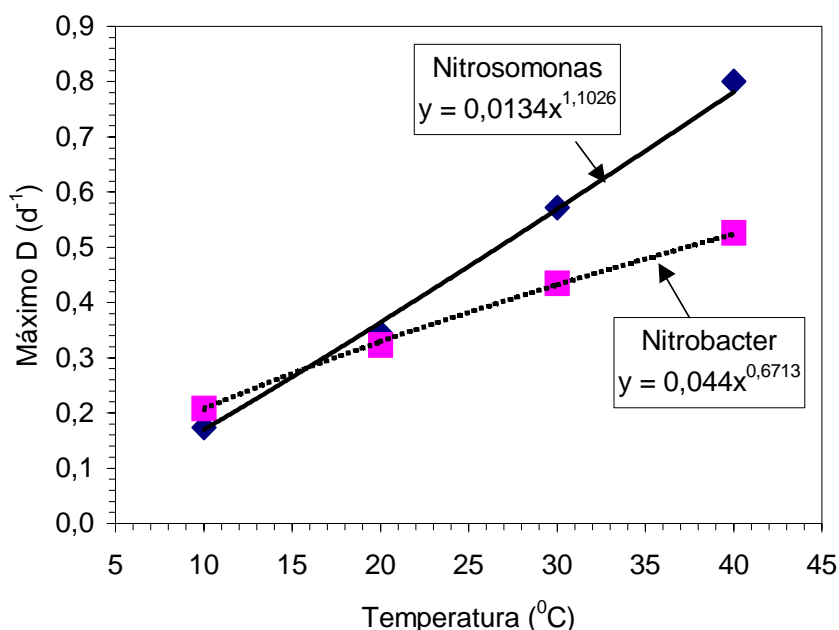


Figura 3.3: Influência da temperatura e da máxima vazão específica de alimentação, em reator contínuo submetido à lavagem de células (ZDRADEK, 2005).

GRUNDITZ & DALHAMMAR (2001), fizeram testes com culturas puras a fim de verificar as temperaturas ótimas e chegaram à conclusão que para as *Nitrosomonas* a temperatura seria de 35°C e para as *Nitrobacter* de 38°C.

O oxigênio dissolvido no reator é um pré-requisito indispensável para a ocorrência da nitrificação. Segundo MARSILI-LIBELLI et al. (2002), a concentração crítica de oxigênio dissolvido no meio encontra-se em torno de 0,2 mg/L. A nitrificação diminui consideravelmente no instante em que o oxigênio é reduzido abaixo do nível crítico, por outro lado, o reinício da nitrificação é muito rápido tão logo o oxigênio dissolvido seja elevado (VON SPERLING, 1997). A etapa da nitrificação é considerada como a etapa limitante nos processos de remoção de nitrogênio em sistemas biológicos, devido à baixa velocidade de crescimento e grande sensibilidade de uma variedade de inibidores (ABREU, 1994).

Na realidade, a baixa velocidade de nitrificação ocorre pela maior sensibilidade a inibidores e pelo baixo crescimento do *Nitrobacter* (SURMACZ-GÓRSKA et al.). Por isso vêm se estudando a eliminação da segunda etapa da nitrificação (oxidação do nitrito a nitrato), proporcionando desnitrificação diretamente a partir do nitrito, trazendo uma série de vantagens ao processo.

Em processos aeróbios onde o processo de nitrificação se dá em conjunto com a oxidação da matéria orgânica, ocorre uma competição pela ocupação do espaço físico entre os

dois grupos de microrganismos: as bactérias nitrificantes autótrofas e as bactérias decompositoras heterótrofas. Sendo assim, quanto maior a concentração de matéria orgânica, relativamente à concentração de amônio no meio, maior será a proporção de bactérias heterótrofas e vice-versa. Na Tabela 3.3, estão apresentadas as relações entre a fração de organismos nitrificantes e a razão DBO/NTK. Em processos combinados de remoção de carbono e nitrogênio, essa relação é maior que 5 e, em processos de nitrificação em estágios separados, essa relação é menor que 3.

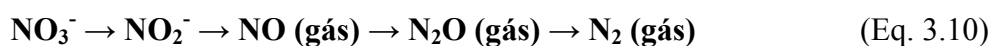
Tabela 3.3: Relações entre a fração de organismos nitrificantes e a razão DBO/NTK

DBO/NTK	Fração nitrificante	DBO/NTK	Fração nitrificante
0,5	0,35	5	0,054
1	0,21	6	0,043
2	0,12	7	0,037
3	0,083	8	0,033
4	0,064	9	0,029

Fonte: METCALF & EDDY (1991).

Desnitrificação

A desnitrificação é um processo de redução, onde elétrons são adicionados ao nitrato, levando este ao nitrito e posteriormente a nitrogênio, passando antes pelo óxido nítrico e depois pelo óxido nitroso como intermediários (EPA, 1993). A equação 3.10 descreve o processo global da desnitrificação.



Na desnitrificação, a enzima nitrato redutase, permite a certos gêneros de bactérias usar átomos de oxigênio mais fortemente ligados às moléculas de nitrato e nitrito, sendo o nitrito um aceptor final de elétrons. As bactérias mais comuns que realizam a desnitrificação são: *Bacillum*, *Enterobacter*, *Micrococcus*, *Pseudomonas* e *Spirillum* (EPA, 1993). Estes gêneros podem alternar facilmente de um metabolismo anóxico para aeróbio (facultativos) devido às similaridades bioquímicas destes dois processos. Contudo, como o uso de oxigênio livre como um aceptor final de elétrons gera mais energia (aproximadamente 686 kcal/mol de

glicose) do que o uso de nitrato (aproximadamente 570 kcal/mol de glicose), logo estes organismos tipicamente não desnitrificarão nitrato na presença de oxigênio livre.

Teoricamente, a desnitrificação não ocorre na presença de oxigênio dissolvido. Entretanto a desnitrificação tem sido observada em sistemas de crescimento aderido ou suspenso com baixa concentração de oxigênio dissolvido (OD). Estas observações são explicadas pela presença de microscópicas zonas anóxicas que provavelmente ocorrem em filmes de bactérias (KADLEC & KNIGHT, 1996).

As principais condições ambientais a serem atendidas são temperatura, pH do meio, fonte de carbono com adequada relação C/N, baixa concentração de substâncias tóxicas e ausência de OD.

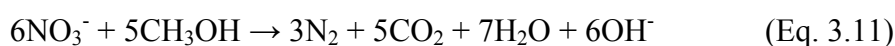
VAN HAANDEL & MARAIS (1999) comentam que a desnitrificação aumenta com a temperatura até o valor ótimo de 40°C. Contudo, SURAMPALLI et al. (1997) relataram que a faixa ótima se encontra no intervalo de 10 a 30°C.

Segundo HENZE et al., a faixa de pH ótima para a desnitrificação estaria entre 7,0 e 9,0, já GLASS & SILVERSTEIN (1997), indicaram que a faixa ótima, observada, está no intervalo de 7,5 a 8,5 e que, para pH menor que 6,0 há grande redução de atividade desnitrificante, acarretando no acúmulo de nitrito ou nitrato no sistema.

A presença de um doador de elétrons é essencial para a redução do nitrato na desnitrificação. O doador de elétrons é o material orgânico biodegradável, pois as bactérias desnitrificantes, em sua maioria, são heterótrofas.

Há sistemas nos quais a fonte de carbono é adicionada e outros em que essas fontes estão presentes no próprio sistema. Diversos compostos podem ser utilizados como fonte externa de carbono; entre os mais conhecidos estão ácido acético, glicose, metano, metanol e acetona. Seu uso representa aumento dos custos de operação nas estações de tratamento de esgotos. Pode-se também, utilizar fontes internas de carbono; parte do efluente ou a própria biomassa são usadas para redução do nitrato (HER & HUANG, 1995). Existe a tendência de utilizar-se fonte interna de carbono devido à busca de redução de custos e menor produção de lodo.

METCLAF & EDDY (1991), comentam que o metanol é a fonte de carbono mais comumente utilizada no processo de desnitrificação. Dessa forma pode-se apresentar a reação global de redução do nitrato a nitrogênio gasoso (N₂) pela equação 3.11.



HER & HUANG, 1995, em seu estudo de fatores que influenciam a eficiência da desnitrificação, utilizando como fonte de carbono para o processo o metanol, o ácido acético, a glicose e o ácido benzóico. Na primeira etapa do estudo foi utilizado somente metanol e obtiveram um crescimento linear da eficiência de desnitrificação conforme o aumento da relação C/N. Na segunda etapa foram utilizados como fonte de carbono, além do metanol, os demais compostos, ocorrendo um patamar de remoção de nitrogênio constante de aproximadamente 98%. Apenas o ácido benzóico não seguiu a tendência dos demais compostos, apresentando uma eficiência máxima de remoção de 92%, indicando que compostos aromáticos são mais difíceis de serem degradados pelos microrganismos ocasionando um decréscimo na eficiência de remoção. Na terceira etapa foi utilizado novamente somente metanol, ocorrendo uma pequena queda na eficiência de desnitrificação, o que mostra que a faixa ideal da relação C/N estaria entre 3 e 5 e que o aumento da concentração de carbono no meio, além de ser economicamente desfavorável, decresce a eficiência do processo, conforme mostra a Figura 3.4.

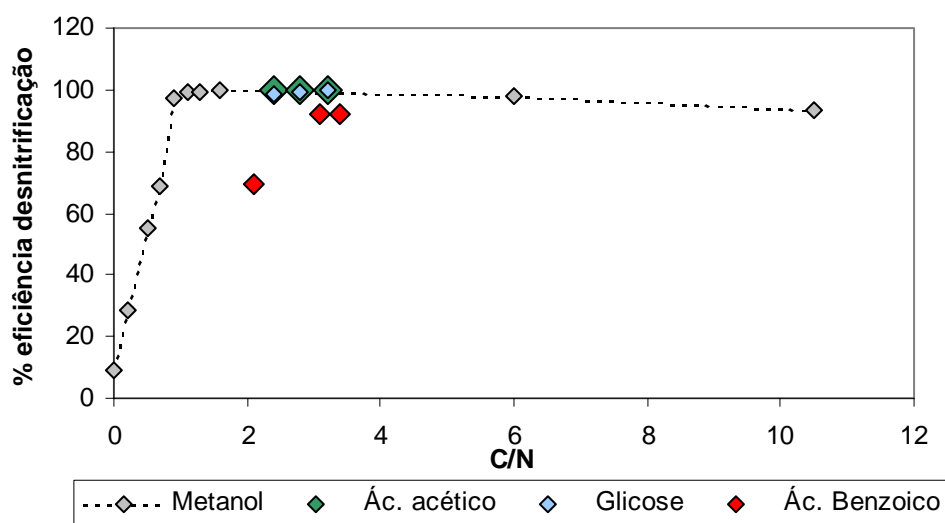


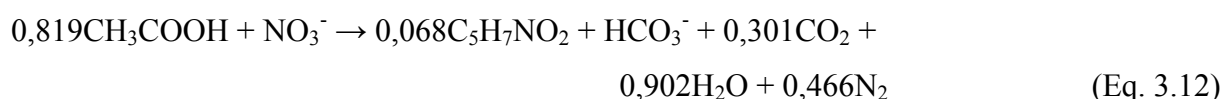
Figura 3.4: Eficiência na desnitrificação em diferentes relações C/N e fonte de carbono (HER & HUANG, 1995).

BANDPI & ELLIOT (1998), também estudaram a desnitrificação com metanol, etanol e ácido acético, como fonte de carbono para a desnitrificação e observaram o mesmo aumento linear conforme o aumento da relação C/N até atingir valores ótimos. As eficiências de desnitrificação foram de 98% para ácido acético, 93% para o metanol e de 91% para o etanol.

SANTOS (2003), relata que a melhor relação C/N encontra-se próxima a 1 e explica que o uso de uma relação C/N abaixo do ideal, leva ao acúmulo de nitrito, devido à falta de

doador de elétrons e implica no impedimento da completa desnitrificação. TAM et al. (1994), reportaram que para outros tipos de fontes de carbono, a relação $\text{DBO}_5/\text{NO}_x\text{-N}$ seria 2,48 para processos utilizando metanol e etanol.

MATEJU et al. (1992), relataram que a relação C/N ótima utilizando ácido acético como fonte de carbono, seria 3,51g acetato/g N-NO_3^- (3,74 DQO/ N-NO_3^-) e uma produção de 0,55g de novas células. A reação química, incluindo a quantidade de células produzidas, esta representada pela equação 3.12.



Muitos autores afirmam que a cinética de desnitrificação segue o modelo de Monod. Entretanto, como na maioria dos casos a concentração de nitrato é muito maior que sua constante de saturação, indicando que a velocidade de desnitrificação independe da concentração de substrato (BARNES & BLISS, 1983; ROS, 1995; HENZE et al., 1997).

A Tabela 3.4 apresenta alguns valores cinéticos de desnitrificação para esgoto sanitário.

Tabela 3.4: Valores das constantes cinéticas para desnitrificação em esgoto sanitário

Coefficiente	Resultantes	Unidade
μ_{max}	3,0 – 6,0	dia^{-1}
K_S	10,0 – 20,0	mgDQO.L^{-1}
$K_{\text{SNO}_3^-}$	0,20 – 0,50	$\text{mgNO}_3^-\text{.L}^{-1}$
$Y_{\text{máx}}$	1,60 – 1,80	$\text{mgSSV.mg}^{-1}\text{ N}$

Fonte: HENZE et al., (1997)

Altas concentrações de substâncias tóxicas podem causar a inibição do processo. No entanto, como as bactérias nitrificantes são mais sensíveis a substâncias tóxicas que as desnitrificantes, ocorrendo a nitrificação, provavelmente, não haverá problema com a desnitrificação. Altas concentrações de OD não são tóxicas para as bactérias desnitrificantes, mas, como dito anteriormente, não haverá utilização dos íons NO_2^- e NO_3^- pelo fato de o oxigênio ser o aceptor preferencial de elétrons, porque a reação com o oxigênio é energeticamente mais favorável. Assim é necessário manter-se baixa a concentração de oxigênio no reator, preferencialmente próxima a zero, para ocorrer a desnitrificação.

Vários pesquisadores vêm investigando o acúmulo de nitrito e a inibição no processo de desnitrificação. O acúmulo extracelular de nitrito foi reportada durante experimentos de desnitrificação com culturas puras. O transporte do nitrito extracelular intermediário para dentro da célula não ocorria, prejudicando a completa desnitrificação. BELTACH & TIEDJE (1981), relataram este acúmulo de nitrito extracelular baseado nos seus experimentos com culturas puras em suspensão de *Alcaligenes sp.*, *Pseudomonas fluorescens* e *Flavobacterium*. Já KORNAROS et al. (1996), verificaram o acúmulo de nitrito extracelular em culturas de *Pseudomonas Denitrificans* ATCC 13867, causando um decréscimo de 61% na eficiência no processo de desnitrificação. RIJN et al. (1996) confirmaram a inibição da desnitrificação na redução de nitrito com *Pseudomonas stutzeri* isolada utilizando um reator de leito fluidizado. Os autores comentam que esse acúmulo ocorre devido a uma limitação de fonte de carbono, ocasionando uma deficiência na cadeia transportadora de elétrons, inibindo a enzima nitrito redutase.

A competição pelo substrato pelas enzimas nitrato e nitrito redutase, também foi relatada utilizando *Paracoccus denitrificans* e *Pseudomonas fluorescens*. THOMSEN et al. (1994), e ALMEIDA et al. (1995), descreveram que um mecanismo (respiração por nitrato) que causa uma acumulação transiente de nitrito, devido a baixa quantidade de doadores de elétrons, o que acarreta uma competição entre as enzimas nitrato e nitrito redutase. Este mecanismo impede o transporte do nitrito para dentro da célula, devido a maior capacidade da enzima nitrato redutase de assimilação de substrato impedindo a completa desnitrificação.

FOGLAR et al. (2005) utilizaram lodo contendo culturas mistas originadas de dois reatores um aeróbio e outro anaeróbio de uma planta de tratamento de Zagreb (Croácia) e alimentou com meio heterotrófico, afim de provocar um enriquecimento de bactérias desnitrificantes. Após aclimatação verificaram que os microrganismos dominantes no meio eram *Pseudomonas* e *Paracoccus sp.* Após fizeram testes cinéticos em batelada a fim de estabelecer melhores condições para o processo de desnitrificação. A velocidade específica de desnitrificação foi de 21 mg N-NO₃⁻/ g SSV.h. A Tabela 3.5 apresenta velocidades específicas de desnitrificação reportada por diferentes autores.

Tabela 3.5: Velocidades específicas de desnitrificação (FOGLAR et al, 2005)

q NO₃X	T (°C)	Autores
56,3 mg NO ₃ ⁻ -N/g SSV.h	25	Timmermans e Van Haute (1983)
10-20 mg NO ₃ ⁻ -N/gSSV.h	20	Henze et al. (1994)
19,16-31,25 mg NO ₃ ⁻ -N/g SSV.h	20	Beaubien et al. (1996)
32,6-35,25mg NO ₃ ⁻ -N/gSSV.h	35	Bernet et al. (1996)
10-33mgNO ₃ ⁻ -N/gSSV.h	15	Hallin et al. (1996)
23-54mgNO ₃ ⁻ -N/gMLSS.h	25	Glass & Silverstein (1998)
32-111mgNO ₃ ⁻ -N/gSSV.h	25	Sozen & Orhon (1999)
0,54-1,16mgNO ₃ ⁻ -N/gMLSS.h	25	Yoo et al. (1999)
12-27,6mgNO ₃ ⁻ -N/gSSV.h	30	Peyton et al. (2001)
1,88-2,88mgNO ₃ ⁻ -N/MLSS.h	25	Sarioglu & Horan (2001)
2,16-3,29mgNO ₃ ⁻ -N/gMLSS.h	30	Sarioglu & Horan (2001)
21mgNO ₃ ⁻ -N/gSSV.h	25	Foglar et al. (2005)

Processos Combinados Nitrificação/Desnitrificação

Normalmente os processos de desnitrificação são acoplados aos processos de nitrificação para a remoção completa do nitrogênio das águas residuárias. Existem vários tipos de processos descritos na literatura, arranjos de tal forma que atenda às exigências e particularidades de tratamento de cada caso específico. Alguns dos mais difundidos estão brevemente descritos a seguir.

A Figura 3.5 apresenta um esquema de princípio de funcionamento de um sistema de lodos ativados para a operação em separado das etapas aeróbia e anóxica, com a finalidade de aumentar a eficiência da eliminação de nitrogênio.

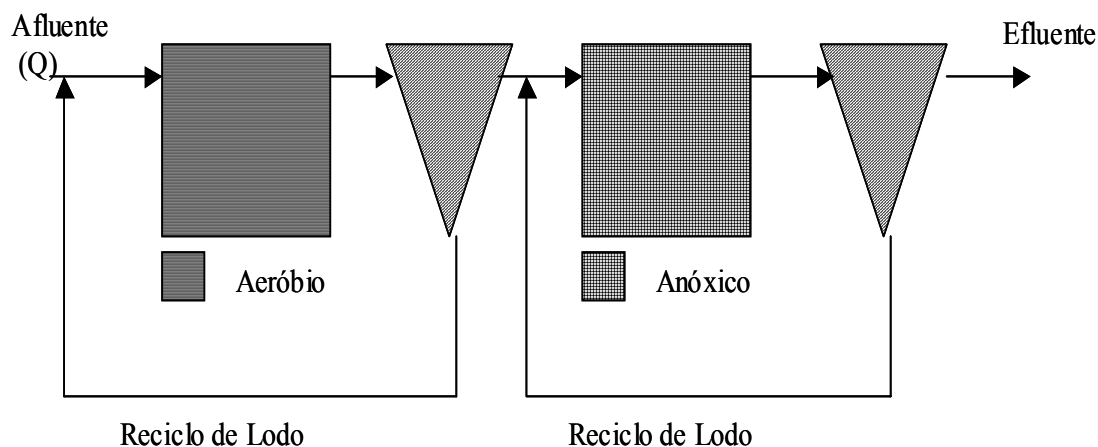


Figura 3.5: Nitrificação e Desnitrificação em Lodos Separados (SCHMIDELL & REGINATTO, 2005).

Um outro sistema é o processo UCT (University of Cape Town), apresentado pela Figura 3.6. A diferença é que nesse caso há dois outros reciclos, um deles do efluente da nitrificação para o anóxico e outro do efluente do anóxico para o anaeróbio. Estes dois reciclos internos foram incluídos objetivando aumentar as eficiências da nitrificação e desnitrificação, operando com vazões de reciclo bastante elevadas (2 a 3 vezes a vazão de afluente a ser tratado). O reator anaeróbio é imaginado nessa configuração com o objetivo de eliminar o excesso de material orgânico, o qual poderia ser prejudicial ao reator de nitrificação, além de servir como um tanque de seleção de microrganismos adequados para os reatores anóxico e aerado, evitando a proliferação de microrganismos filamentosos (METCALF & EDDY, 1991).

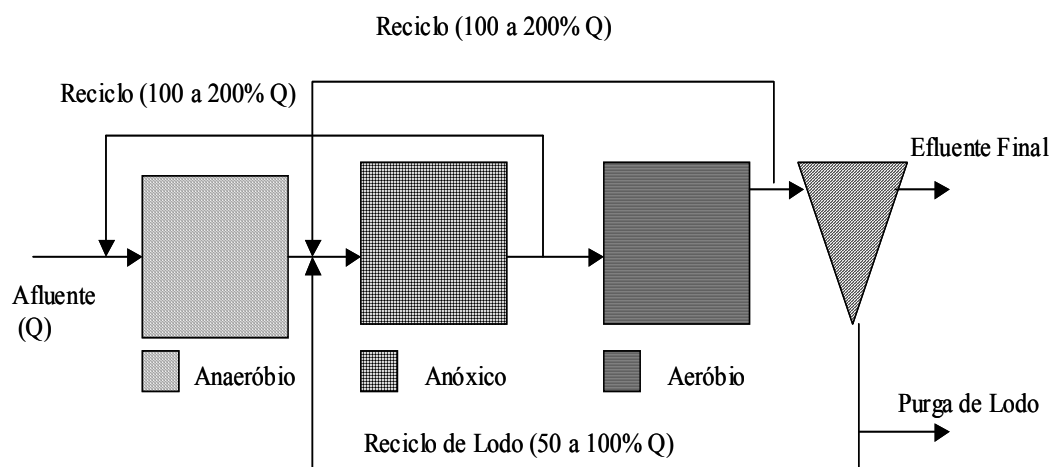


Figura 3.6: Processo UCT (SCHMIDELL & REGINATTO, 2005)

O processo BARDENPHO, apresentado pela Figura 3.7, é um sistema onde se utilizam reatores em série com reciclo de lodo. Separado em diferentes zonas de reação: oxidação da matéria orgânica, nitrificação e desnitrificação, com remoção de fósforo. O carbono do efluente a ser tratado é utilizado para desnitrificar o nitrato e nitrito proveniente da recirculação da zona nitrificante. A amônia do efluente bruto não sofre alterações significativas nessa primeira fase, posteriormente na zona de aeração é que é nitrificada a nitrato. A terceira fase consiste em uma zona anóxica, onde parte do nitrato, que não foi recirculado para a primeira zona, é desnitrificado utilizando o carbono do decaimento dos microrganismos (fase endógena). Na última fase novamente uma zona aeróbia, nitrificando o restante da amônia da 1ª fase, e também retirando N_2 do meio líquido. Neste processo está prevista também a remoção biológica do fósforo.

Suas vantagens se dão pelo fato de não haver necessidade de se adicionar uma fonte de carbono externa para a desnitrificação e a eliminação dos decantadores entre as diferentes zonas. Esse sistema é capaz de remover 60 a 80% do nitrogênio. Sua desvantagem é a limitação de carbono, proporcionando a desnitrificação endógena, que possui uma velocidade muito lenta, implicando em grandes TRH (METCALF & EDDY, 1991).

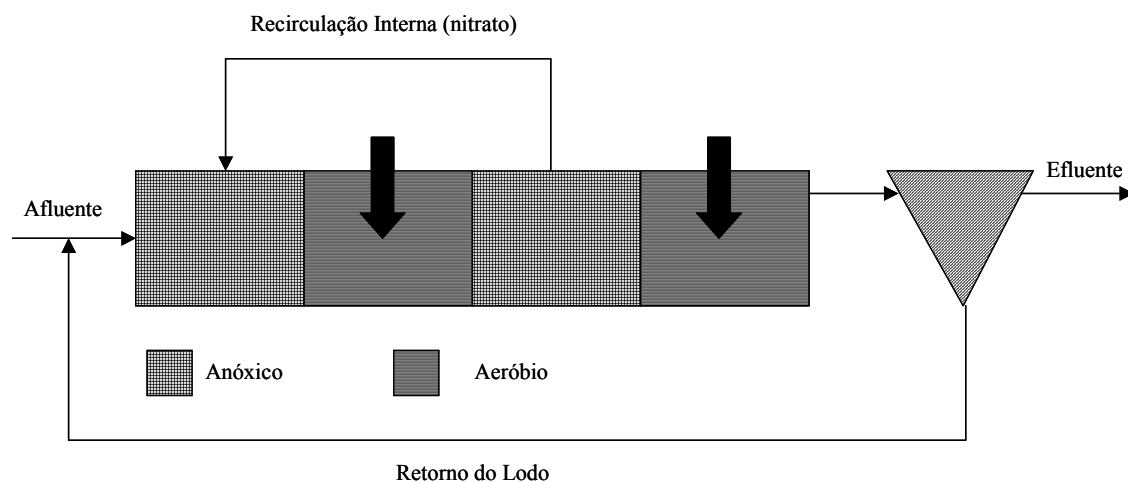


Figura 3.7: Processo BARDENPHO (METCALF & EDDY, 1991)

Nos processos onde a recirculação do efluente é utilizada, a proporção de recirculação é fundamental para o aumento da eficiência no processo. TEIXEIRA et al. (2002) constataram em seus reatores de nitrificação/desnitrificação que para a razão de reciclo utilizada ($R=1,8$), a eficiência global do processo máxima alcançada foi de 64,3%, podendo ser alcançada uma

eficiência de 100% apenas para uma razão de reciclo infinitamente elevada, como mostra a Figura 3.8.

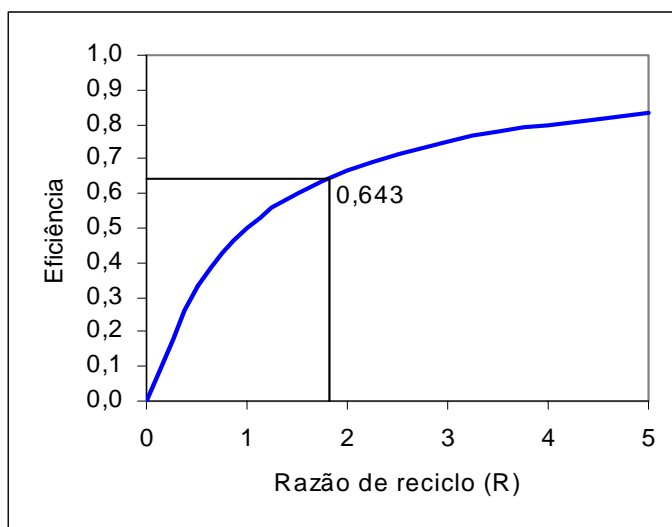


Figura 3.8: Eficiência teórica da desnitrificação em função da razão de reciclo (TEIXERA et al.,2002).

Com o intuito de eliminar a construção de vários tanques e simplificar a operação evitando o controle de ciclos de lodos e efluentes a utilização de Reatores SBR (sequencing batch reactor), também tem sido utilizada para a realização da eliminação de nitrogênio.

A Figura 3.9 apresenta a série de etapas envolvidas para o processo utilizando reatores SBR. A primeira etapa consiste no recebimento do afluente a ser tratado, esse preenchimento pode ser realizado intercalando-se etapas com aeração e sem aeração, a fim de que possa ocorrer a nitrificação e desnitrificação. Uma vez preenchido, o reator ainda pode manter ciclos de aerobiose e anaerobiose, a fim de atingir o nível de eliminação pretendido. A seguir, o sistema de aeração e agitação é interrompido, a fim de que ocorra a sedimentação das células. Como última etapa o líquido sobrenadante (efluente final) é drenado e reinicia-se a operação.

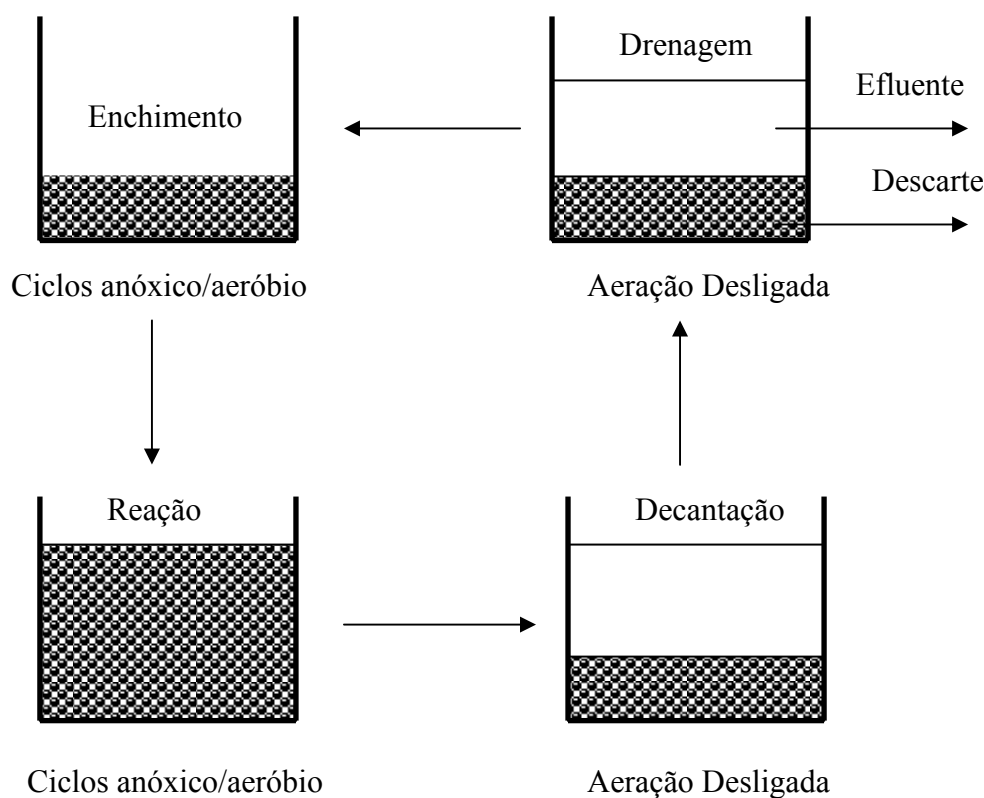


Figura 3.9: Esquema de operação do reator SBR (EPA, 1993).

3.3.2. Novos Processos na Remoção de Nitrogênio

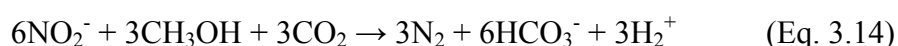
O tratamento convencional de remoção de nitrogênio apresentado anteriormente tem sido utilizado no tratamento de esgotos domésticos e em casos de efluentes com baixas concentrações de amônio (em torno de 50mgN/L), pois, com eliminações de 60-70% de nitrogênio, atingidos facilmente pelos processos de nitrificação/desnitrificação, as concentrações finais atingem os valores exigidos pelos órgãos de controle de poluição (10 a 20 mgN_T/L). Em efluentes muito concentrados (> 100 mgN/L) ocorrem dificuldades no dimensionamento e operação do sistema, caso se aplicado a processo de nitrificação/desnitrificação.

Os problemas podem estar relacionados com o balanço entre matéria orgânica e o nitrogênio que entra no sistema, mas principalmente com a possibilidade de inibição do processo pela própria amônia ou pelos intermediários formados. Além das questões operacionais, como qualquer outro processo de tratamento de efluentes, busca-se a otimização dos mesmos através do aumento de carga volumétrica e da diminuição de insumos, que no caso são o suprimento de oxigênio e de fonte de carbono.

VERSTRAETE & PHILIPS (1998) relataram um número crescente de novas configurações que utilizam processos já conhecidos e também novos, voltados para remoção de nitrogênio, no tratamento de águas residuárias.

SHARON

O processo SHARON (“Single Reactor High Activity Ammonia removal Over Nitrite”) é utilizado em efluentes com elevadas concentrações de nitrogênio. Neste processo, o amônio é parcialmente convertido a nitrito sob condições aeróbias por bactérias amônio-oxidantes (Nitrosomonas). A estequiometria do processo, segundo MULDER & KEMPEN (1997) é representada pelas seguintes equações:



Esse processo é essencialmente utilizado para águas residuárias com elevada concentração de nitrogênio amoniacal, as quais consumiriam uma quantidade excessiva de oxigênio para realizar o processo completo da nitrificação. Funciona como um pré-tratamento capaz de produzir um efluente com quantidades reduzidas de amônio, possibilitando, posteriormente, um tratamento mais convencional, a fim de atingir a condição necessária para o despejo em rios e córregos (HELLINGA *et al.*, 1998; MULDER & KEMPEN, 1997).

O processo baseia-se na seleção de linhagens de bactérias oxidadoras de amônia a partir de um lodo nitrificante, em reator contínuo no qual é aplicada uma vazão específica de alimentação superior a velocidade de crescimento das células. Como as células geradoras de nitrato, possuem uma velocidade de crescimento inferior as geradoras de nitrito, quando submetidas a temperaturas relativamente altas, uma elevada vazão de alimentação promoveria a “lavagem” das geradoras de nitrato para fora do reator (MULDER & KEMPEN, 1997; VERSTRAETE & PHILIPS, 1998).

Uma outra grande vantagem do processo SHARON, além da economia no suprimento de oxigênio, é o fato de não haver necessidade da introdução de uma fonte de matéria orgânica como ocorre nos processos de nitrificação/desnitrificação para o tratamento de efluentes. Ele pode ser utilizado de forma combinada com o ANAMMOX para a remoção de nitrogênio. A Figura 3.10 apresenta um esquema para o balanço de nitrogênio, indicando uma significativa quantidade de amônio e nitrito presentes no efluente os quais devem ser

adicionados ao primeiro reator do sistema (anóxico) para sofrer a desnitrificação e completar a eliminação de nitrogênio.

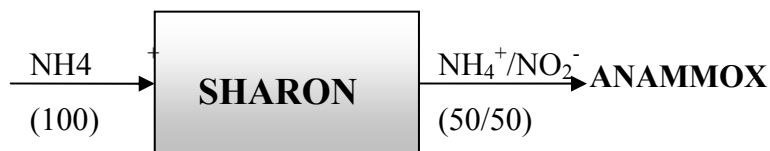


Figura 3.10: Representação esquemática do processo SHARON (SCHIMIDT et al.,2003).

ANAMMOX

De uma maneira geral, até a década de 90, apenas processos aeróbios vinham sendo discutidos para a oxidação do íon amônio. Porém, MULDER et al. (1995), observaram uma perda de amônio em um reator desnitrificante, de tratamento de efluentes de um reator metanogênico que foi operado para degradação de resíduos de produção de fermento, em Delft na Holanda. Foi então comprovada a descoberta de um novo processo de oxidação anaeróbia do amônio, em que em condições anóxicas o íon amônio era oxidado a nitrogênio gasoso, com nitrito servindo como aceptor de elétrons.

O ANAMMOX (Anaerobic ammonium oxidation) é o processo realizado por microrganismos autótrofos que dispensa a adição de fonte externa de carbono. Este processo combina parte do nitrogênio convertido a nitrito por um processo de oxidação, com o nitrogênio amoniacal restante não oxidado (oxidação parcial do amônio), produzindo nitrogênio gasoso N_2 . Isto permite redução significativa do consumo de oxigênio e da DQO na fase de desnitrificação (VERSTRAETE & PHILIPS, 1998; JETTEN et al., 1999).

As equações 3.13 e 3.14 descrevem como os microrganismos autotróficos, em anaerobiose, convertem amônio a nitrogênio gasoso (N_2).



A Figura 3.11 apresenta um esquema simplificado para o balanço de nitrogênio para o processo ANAMMOX.

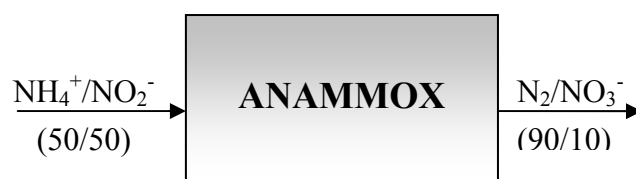


Figura 3.11: Representação esquemática do processo ANAMMOX (SCHIMIDT et al., 2003).

STROUS et al. (1997) avaliaram o potencial do processo ANAMMOX para remoção de amônia. O projeto foi desenvolvido primeiramente para a comparação entre dois reatores diferentes: um utilizando esgoto sintético previamente testado; outro tratando efluente de digestão anaeróbia de lodo de estação de tratamento de esgoto em escala real. Chegaram a conclusão que a combinação da nitrificação parcial com o ANAMMOX requer aproximadamente 50% menos oxigênio que o processo convencional de nitrificação seguido de desnitrificação. Os autores relataram, entretanto que a partida de sistemas que utilizam esse processo ainda é um grande desafio, pois o rendimento da biomassa é baixo e a adaptação do lodo é demorada (foram necessários aproximadamente 100 dias de operação).

Imaginando-se a possibilidade do processo SHARON oxidar cerca de 50 % do amônio da água residuária a nitrito (aplicando correção de pH), este amônio remanescente e o nitrito presentes neste reator poderiam servir de afluente para um posterior processo ANAMMOX, no qual irão ser convertidos em gás nitrogênio. O “start-up” do reator ANAMMOX pode ser feito utilizando como inóculo a flora de um lodo ativado, obtendo um lodo enriquecido após vários meses de operação (VAN DONGEN *et al.*, 2001).

PROCESSO SHARON –ANAMMOX

A combinação SHARON-ANAMMOX é um processo de tratamento de águas residuárias mais sustentável quando comparado ao convencional processo de remoção de nitrogênio, necessitando de 40 % a menos de oxigênio (economia de energia), não requerendo fonte externa de carbono além da produção de uma quantidade desprezível de biomassa. A Figura 3.12 apresenta um esquema do balanço de nitrogênio do processo SHARON-ANAMMOX combinados.

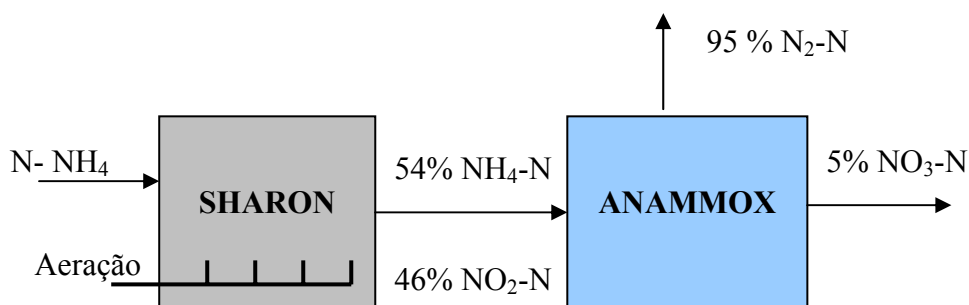


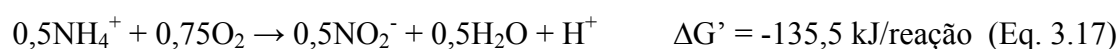
Figura 3.12: Esquema representativo do processo SHARON e ANAMMOX (VAN DONGEN *et al.*, 2001).

Um esquema de funcionamento para o processo envolveria um primeiro reator, o qual seria responsável pela geração de nitrito. Este reator operaria em aerobiose e contaria com a ação das bactérias oxidadoras de amônio, para a geração de nitrito, não sendo necessária à completa conversão do amônio. O efluente deste reator contendo amônio e nitrito estaria em condições de ser introduzido num processo ANAMMOX a fim de atingir o objetivo de eliminação do nitrogênio.

OLAND

O processo OLAND (Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification), foi descoberto após ter-se verificado a possível existência de uma flexibilidade da ação de bactérias nitrificantes, principalmente o *Nitrosomonas* em efetuar a eliminação direta do nitrogênio, a partir do amônio, em condições de limitação de oxigênio dissolvido (KUAI & VERSTRAETE, 1998).

Segundo VERSTRAETE & PHILIPS, (1998), a limitação de oxigênio implica na transferência deste em quantidade estequiométrica ao meio, de forma a permitir uma significativa redução na velocidade específica de respiração das células e pela escassez de aceptores de elétrons de forma que o nitrito seja consumido para a oxidação de outra molécula de amônio. As equações 3.16, 3.17 e 3.18 apresentam a estequiometria proposta pelos autores.



O processo OLAND comparando com os processos convencionais de nitrificação e desnitrificação, permite uma economia de 62,5% de oxigênio (energia) e 100% de agente redutor (fonte de carbono orgânico). Além de que, a oxidação direta de amônio a nitrogênio gasoso pode ser alcançada em uma única fase (VERSTRAETE E PHILIPS, 1998).

4.MATERIAS E MÉTODOS

4.1 Inóculo Utilizado para os Ensaio de Desnitrificação

4.1.1 Inóculo Primário

Para se obter uma microflora de microrganismos ativa e uniforme durante todo o tempo do experimento, foi mantido no laboratório um reator como fonte destes microrganismos. Este reator teve seu inóculo original proveniente do sistema de tratamento de esgotos por lodos ativados da CASAN, Companhia de Saneamento do Estado de Santa Catarina, na cidade de Florianópolis e aclimatado no Laboratório de Engenharia Bioquímica da UFSC por SANTANA (2002), mantido nas seguintes condições: concentração de nitrogênio $750\text{mgN-NO}_3^-/\text{L}$, carga de $75\text{mgN-NO}_3^-/\text{L d}$ e TRH de 10 dias.

4.1.2. Sistema de Operação

O reator anaeróbio desnitrificante, utilizado para o cultivo de microrganismos que serviram de base para este trabalho, possuía um volume de 15 L, sendo 10 L de volume útil. Foi preenchido completamente com o inóculo do lodo desnitrificante, que estava guardado em refrigerador. Este foi alimentado diariamente, com meio sintético heterotrófico por 335 dias, aplicando-se concentrações de $350\text{ mg N-NO}_3^-/\text{L}$ em nitrato de sódio como fonte de nitrogênio e uma DQO de $1225\text{ mg O}_2/\text{L}$ em acetato de sódio como fonte de carbono, operando-se numa relação DQO/N de 3,5.

As concentrações de alimentação foram mantidas constantes, durante os 335 dias de operação, portanto, não havendo progressão de carga no reator. Esta decisão foi tomada devido aos ensaios cinéticos realizados semanalmente utilizarem uma quantidade alta de biomassa, interrompendo o aumento da concentração celular dentro do reator, mantendo esta concentração parcialmente constante.

A alimentação do reator foi realizada diariamente em sistema de batelada alimentada. Com isso fazia-se uma agitação no mesmo para que o gás preso na biomassa pudesse se dispersar, facilitando a sedimentação e a retirada de uma alíquota com a menor quantidade possível de biomassa ativa. O volume retirado era então repostado pela alimentação com meio sintético heterotrófico. Optou-se por manter um tempo de residência hidráulica de 10 dias neste reator e, portanto, uma carga de nitrogênio de $35\text{ mgN-NO}_3^-/\text{L.d}$. Assim, pela equação 4.1 foi calculado o volume a ser removido diariamente ($V_{SR}=1\text{L/d}$).

$$TRH = \frac{V_{UR}}{V_{SR}} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Onde:

TRH = Tempo de retenção hidráulico;

V_{UR} = Volume útil do reator (L);

V_{SR} = Volume retirado do reator por dia (L/d).

4.1.3. Meio de Cultura

Além de carbono e nitrogênio foi adicionada ao meio solução de micronutrientes e traços de metais propostos por WANG et al. (1995). A composição utilizada no preparo do meio estão apresentadas nas Tabelas 4.1 e 4.2. Além de micronutrientes e metais era adicionado ao meio 0,1 g/L de extrato de levedura, que é necessário como fonte de vitaminas, requerimento essencial para o meio de cultura (WANG, et al.,1995).

Tabela 4.1: Composição do meio de micronutrientes

Composto	Concentração (mg/l)
KH_2PO_4	2,90
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,10
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,17
NaCl	5,00

Fonte: WANG et al. (1995)

Tabela 4.2: Solução Traço de Metais

Composto	Concentração (mg/l)
MnSO_4	0,005
CuSO_4	0,005
FeCl_3	0,005
NaMoO_4	0,005

Fonte: WANG et al. (1995)

A Tabela 4.2 apresenta a solução de traços de metais que eram adicionadas ao meio, esta solução era preparada separadamente, com as respectivas concentrações, completando-se

com água destilada a até um volume de um litro e então adicionada 0,1 mL para cada litro de meio preparado.

Além das soluções já mencionadas, para o controle de pH foi utilizada uma solução tampão fosfato com soluções de 13,8 g/L de fosfato de sódio monobásico e 26,8 g/L de fosfato de sódio dibásico. Para obter a solução tampão de pH 7,5 era preparado com 13,0mL da solução de fosfato monobásico, 87mL da solução de fosfato dibásico e completado com 100mL de água destilada e se adicionava ao meio.

4.1.4. Monitoramento do Reator

O acompanhamento do reator foi realizado mediante análises físico-químicas da alimentação e da saída do reator. Também foi efetuada a determinação da concentração celular presente no reator durante o período operacional. As análises efetuadas, bem como a frequência em que as mesmas foram realizadas, estão apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Frequência do acompanhamento analítico do reator.

Análise	Frequência
pH	Diariamente
DQO	3 vezes por semana
NO ₃ ⁻	3 vezes por semana
NO ₂ ⁻	3 vezes por semana
NH ₄ ⁺	3 vezes por semana
SST	Em períodos pré-estabelecidos

A caracterização físico-química da alimentação preparada foi realizada mediante as análises de DQO, NO₃⁻ e pH, de acordo com a metodologia apresentada no item 4.3. Através do sobrenadante filtrado retirado do reator, realizaram-se as análises que quantificaram as formas nitrogenadas (NO₃⁻, NO₂⁻ e NH₄⁺), a quantidade de matéria orgânica (DQO) e pH.

Com os resultados obtidos para as formas nitrogenadas e matéria orgânica de entrada e saída, foram ainda calculadas as porcentagens de remoção de NO₃⁻ (equação 4.2) e da DQO (equação 4.3) para verificar sua estabilidade, com o intuito de se ter uma biomassa eficiente para a execução dos experimentos.

$$\% \text{ Remoção}_{\text{NO}_3} = \frac{[\text{N} - \text{NO}_3]_0 - [\text{N} - \text{NO}_3]_f}{[\text{N} - \text{NO}_3]_0} * 100\% \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Onde:

$[\text{N} - \text{NO}_3]_0$ = Concentração de $\text{N} - \text{NO}_3^-$ do afluente ($\text{mgN} - \text{NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$).

$[\text{N} - \text{NO}_3]_f$ = Concentração de $\text{N} - \text{NO}_3^-$ no reator ($\text{mgN} - \text{NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$).

$$\% \text{ Remoção}_{\text{DQO}} = \frac{[\text{DQO}]_0 - [\text{DQO}]_f}{[\text{DQO}]_0} * 100\% \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Onde:

$[\text{DQO}]_0$ = Concentração de DQO do afluente ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$)

$[\text{DQO}]_f$ = Concentração de DQO no reator ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$)

4.2. Ensaios de Atividades Desnitrificantes

Os ensaios foram divididos em duas etapas. Inicialmente estudou-se a influência da relação carbono nitrogênio (DQO/N), com concentrações de DQO variando entre 265 e $1900 \text{ mgO}_2/\text{L}$ e mantendo a concentração de nitrato constante, em torno de $200 \text{ mgN} - \text{NO}_3^-/\text{L}$. As condições de cada ensaio realizado encontram-se na Tabela 4.4.

Após estes ensaios, foram realizados outros dois grupos de ensaios para estudar a influência da variação da relação substrato/microrganismo (S_0/X_0). Nestes ensaios, manteve-se a relação DQO/N em torno de 3,5, indicada na literatura como sendo próxima a estequiométrica. Num primeiro grupo de ensaios (Tabela 4.5), estudou-se a influência da concentração celular, variando-se a concentração inicial de biomassa entre 0,23 a $0,51 \text{ gSST}/\text{L}$, mantendo-se a concentração de nitrato constante, em torno de $200 \text{ mgN} - \text{NO}_3^-/\text{L}$. Num segundo grupo (Tabela 4.6), estudo da influência da concentração de substrato, variou-se a concentração inicial de substrato entre 100 e $500 \text{ mgN} - \text{NO}_3^-/\text{L}$, mantendo-se a concentração celular constante em torno de $0,3 \text{ gSST}/\text{L}$ e mantendo a relação DQO/N em 3,5, variando proporcionalmente a concentração de matéria orgânica entre 357 e $1795 \text{ mgO}_2/\text{L}$. As condições de cada ensaio realizado encontram-se nas Tabelas 4.5 e 4.6 respectivamente.

Tabela 4.4: Composição dos meios utilizados nos experimentos do estudo da influência da relação DQO/N

Experimento	DQO/N	SST (g/L)	DQO(mg O ₂ /L)	N-NO ₃ ⁻ (mg/L)
a	1,26	0,33	265	211
b	2,21	0,31	462	209
c	3,33	0,31	756	227
d	5,16	0,35	1048	203
e	5,78	0,33	1220	211
f	8,64	0,37	1900	220

Tabela 4.5: Composição dos meios utilizados nos experimentos da influência da relação S₀/X₀, variando a concentração celular inicial (X₀).

Experimento	X ₀ (g/L)	S ₀ /X ₀ (gN/gSST)	DQO/N	DQO (mg O ₂ /L)	NO ₃ ⁻ (mgN-NO ₃ ⁻ /L)
a	0,23	0,88	3,73	758	202
b	0,31	0,73	3,33	756	227
c	0,40	0,53	3,51	755	214
d	0,51	0,41.	3,47	726	208

Tabela 4.6: Composição dos meios utilizados nos experimentos do estudo da influência da relação S₀/X₀, variando a concentração inicial de substrato (S₀)

Experimento	NO ₃ ⁻ (mgN-NO ₃ ⁻ /L)	DQO (mg O ₂ /L)	S ₀ /X ₀ (gN/gSST)	DQO/N	X ₀ (g/L)
a	103	357	0,30	3,47	0,34
b	227	757	0,73	3,33	0,31
c	315	1161	0,98	3,69	0,32
d	415	1465	1,32	3,53	0,31
e	512	1795	1,60	3,51	0,32

4.2.1. Ensaio Desnitrificante

Para a realização dos ensaios cinéticos desnitrificantes, utilizou-se como padrão, soluções sintéticas com DQO de $10000\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ em acetato de sódio como fonte de carbono e de $1000\text{ mg N-NO}_3^-\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrato de sódio como fonte de nitrogênio. Estas eram estocadas sob refrigeração e utilizadas nos ensaios cinéticos usando-se volumes distintos para cada experimento, de acordo com a concentração desejada.

Primeiramente era retirada uma alíquota de 400mL de lodo do reator desnitrificante e colocado em um béquer, em seguida era borbulhado argônio por 10 minutos para manter os microrganismos em condições anóxicas. Após, deixava-se decantar e era retirado o sobrenadante e complementado o volume retirado com água. Este procedimento era repetido três vezes com o intuito de retirar qualquer residual do meio de cultura original. Após esta operação era feita análise de sólidos suspensos totais, conforme descrito no item 4.3.4.

Depois de determinada a concentração de sólidos no lodo, era retirado o volume desejado para o experimento e adicionado a um béquer de um litro. Em seguida também eram adicionadas as soluções de micronutrientes, traços de metais, extrato de levedura, solução tampão e volumes específicos das soluções de DQO e NO_3^- para cada experimento, chegando-se a um volume final de um litro.

O gás argônio era borbulhado constantemente no béquer para garantir que não havia oxigênio dissolvido no meio e deixar a solução homogênea impossibilitando o acúmulo de células no fundo.

Estabelecidas as condições desejadas como $\text{pH}= 7,5$ e concentração de oxigênio dissolvido no meio abaixo de 0,1, eram retiradas alíquotas de 30mL do béquer e adicionadas nos frascos de soro, que já haviam sido desoxigenados pelo gás argônio e rapidamente fechados hermeticamente para garantir condições anóxicas. Para cada tempo do experimento eram utilizados três frascos diferentes, assim cada ponto do experimento era feito em triplicata.

Após a adição do meio desnitrificante em todos os frascos, estes eram lacrados com fita adesiva para impossibilitar a entrada de oxigênio e a saída de gás formado. Em seguida, os frascos eram colocados em “Shaker” agitados a 150 rpm e mantidos a uma temperatura de $30^\circ\text{C} \pm 0,1$.

Em cada tempo pré-determinado os frascos eram retirados e o meio era filtrado em membranas de $0,45\mu\text{m}$ e as amostras eram encaminhadas para análise.

4.2.2. Velocidades Iniciais Específicas de Consumo

Os ensaios para determinação das velocidades específicas iniciais de consumo de substrato tiveram como função, verificar o comportamento inicial dos microrganismos frente ao consumo do substrato.

Para efeitos de cálculos, foi estabelecido um tempo de ensaio de 4 horas, calculando-se a velocidade de consumo de substrato, através de um ajuste linear para os trechos iniciais dos ensaios, e depois dividindo pela concentração inicial de células, desprezando o crescimento celular neste período, conforme apresentado nas equações 4.4, 4.5 e 4.6.

$$q'_x = \frac{1}{X_0} \frac{dX}{dt} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

$$q'_{\text{NO}_3} = \frac{1}{X_0} \frac{d\text{NO}_3}{dt} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

$$q'_{\text{DQO}} = \frac{1}{X_0} \frac{d\text{DQO}}{dt} \quad (\text{Eq. 4.6})$$

Onde:

X_0 = Concentração celular inicial do ensaio.

4.2.3. Cálculo da Eficiência de Desnitrificação

A fim de se estabelecer a eficiência de desnitrificação dos diferentes ensaios, calculou-se através da equação 4.7 a eficiência para cada experimento.

$$E = 1 - \left[\frac{(\sum N - \text{NO}_x)_f}{(\sum N - \text{NO}_x)_i} \right] * 100\% \quad (\text{Eq. 4.7})$$

Onde:

$\sum (N - NO_x)_i$ = Somatório das formas nitrogenadas iniciais dos experimentos.
[mgN-NO_x/L]

$\sum (N - NO_x)_f$ = Somatório das formas nitrogenadas finais dos experimentos. [mgN-NO_x/L]

4.2.4 Relação $\Delta DQO/\Delta N$ para diferentes relações DQO/N

Para determinar a quantidade de DQO degradada para reduzir o nitrato a nitrogênio gasoso (N₂), calculou-se a relação $\Delta DQO/\Delta N$ através da equação 4.8.

$$\frac{\Delta DQO}{\Delta N} = \frac{DQO_i - DQO_f}{\sum (N - NO_x)_i - \sum (N - NO_x)_f} \quad (\text{Eq.4.8})$$

Onde:

DQO_i = Concentração de DQO inicial do ensaio. [mgO₂/L]

DQO_f = Concentração de DQO final do ensaio. [mgO₂/L]

4.3. Métodos Analíticos

4.3.1. Determinação de DQO

A análise de DQO foi realizada segundo procedimento do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, AWWA, WEF, 1995). O procedimento é baseado no refluxo fechado por digestão ácida na presença de dicromato de potássio com 2,5mL de amostra filtrada, realizada em um digestor a 150°C por duas horas. A quantificação é alcançada por método colorimétrico em função do dicromato consumido pela oxidação da matéria orgânica. Para determinação foram colocados em uma cubeta apropriada 2,5mL de amostra, 1,5mL de solução digestora e 3,5mL de solução de H₂SO₄, permanecendo por 2h a 150°C, sendo efetuadas a leitura da absorbância em espectrofotômetro (Hach DR/2010) a 600nm após resfriamento. A concentração de DQO foi determinada a partir de uma curva padrão obtida com solução de biftalato de potássio.

A solução de ácido foi obtida adicionando a um frasco de 1L de H₂SO₄ concentrado 10,12g de AgSO₄, deixando em repouso por 1 ou 2 dias para a dissolução. Para obtenção da

solução digestora foram adicionados 167ml de H_2SO_4 concentrado, 500mL de água destilada, 10,21g de dicromato de potássio seco e 33,3g de AgSO_4 , diluindo após resfriar para 1L.

4.3.2.Determinação de Nitrato

A determinação de nitrato foi realizada pelo método do ácido salicílico, de acordo com o procedimento descrito por CATALDO et al. (1975). Para análise da concentração de nitrato, foram utilizados 200 μL da amostra ao qual foram adicionados 0,8 mL do reagente AS- H_2SO_4 . Esperou-se 20 minutos para a reação, e a seguir foram adicionados 19mL de solução de NaOH 2N e efetuada a leitura da absorbância em espectrofotômetro a 410 nm. Para a determinação da concentração de nitrato foi utilizada uma curva de calibração preparada com NaNO_3 .

O reagente AS- H_2SO_4 foi preparado dissolvendo 50 g de ácido salicílico com H_2SO_4 concentrado, complementando a solução para 1L. A solução de NaOH foi obtida dissolvendo 80 g de NaOH em água destilada, completando o volume para 1L.

4.3.3.Determinação de Nitrito

Foi empregado o kit analítico NItriVer 2 Hach Company, que abrange a faixa de concentração de 0 a 150mg $\text{NO}_2\text{-L}^{-1}$, baseado em uma curva padrão obtida com nitrito de sódio. Este método está baseado na redução do nitrito para óxido nitroso na presença e sulfato ferroso e em meio ácido. O óxido é então convertido em cromógeno pela reação com o cádmio permitindo a leitura em espectrofotômetro. Para a análise foram utilizados 10mL de amostra e um envelope do reagente NItriVer 2, sendo agitados por 2 minutos e aguardados 10 minutos de reação. Então foi realizada a leitura da absorbância em espectrofotômetro 585nm, sendo obtido o valor da concentração da curva padrão.

4.3.5. Determinação de Amônio

A determinação de amônio foi realizada segundo o método de Nessler, descrito por VOGUEL (1981). Inicialmente foi preparado o reagente de Nessler dissolvendo 100g de iodeto de mercúrio (II) e 70g de iodeto de potássio em 100mL de água, adicionando a seguir uma solução fria de 160g de NaOH em 700mL de água destilada, completando o volume final da solução para 1L. O precipitado foi deixado decantar por alguns dias antes de utilizar o

reagente, o qual deve ser submetido a uma padronização, utilizando uma solução de cloreto de amônio.

Para determinação da concentração de amônio, foram adicionados 100 μL do reagente de Nessler para 5 μL de amostra e, após aguardar 10 minutos de reação, foi efetuada a leitura da absorbância em espectrofotômetro (Hach DR/2010) a 525nm. Com o valor da absorbância, foi obtida a concentração de amônio a partir da curva padrão.

4.3.6.Determinação dos Sólidos Suspensos Totais

Para a obtenção da concentração celular do lodo presente tanto no reator, como nos experimentos, foi determinada a massa de sólidos suspensos totais (gSST) presente em um determinado volume de amostra (L), foi adotada a metodologia proposta por OLSSON E NILSEN (1997). Primeiramente foram utilizadas membranas Milipore 0,45 μm , de forma circular com aproximadamente 5cm de diâmetro, enumeradas e secas em microondas por 15 minutos, a 20% da potência. Terminado este tempo, os papéis foram imediatamente pesados sendo o peso correspondente anotado.

A seguir foram filtrados 15 mL de suspensão de lodo em filtro a vácuo, efetuando a amostragem em triplicata. As membranas contendo a biomassa foram novamente levados ao aparelho microondas, permanecendo por 15 minutos a 20% da potência para retirada da umidade. Após nova pesagem foi obtida a massa de sólidos, por diferença de peso, presentes nos 15mL de amostra. Através de uma simples relação para 1000mL, foi obtida a concentração de sólidos do lodo em gSST.L⁻¹.

4.3.7. Determinação do pH

A determinação do pH foi realizada no reator, em pHmetro da marca QUIMIS, calibrado segundo os procedimentos pela APHA (1995), com soluções tampão de pH 7,0 e 4,0.

4.3.8. Oxigênio Dissolvido

Para garantir que tanto o reator quanto o meio para os ensaios cinéticos estavam sob condições anóxicas, a concentração de oxigênio dissolvido era medida com um eletrodo galvânico (Oxi 340/SET – WTW Germany), calibrado com água destilada e ajustado para

medir a concentração de oxigênio dissolvido em $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$, com relação a saturação ($C_s=7\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ a 1 atm e 35°C).

4.3.9. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foram realizadas no Laboratório de caracterização Microestrutural (LCM), dotado de um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Phillips XL30, do Departamento de Engenharia Mecânica – UFSC.

A técnica utilizada foi uma metodologia proposta por Nation (1983) e adaptada por VARESCHE (1997).

5. RESULTADOS E DISCUSSOES

5.1. Controle do Reator

Conforme justificado no capítulo 4, foi necessário operar um reator SBR para enriquecer e manter ativa uma flora de microrganismos desnitrificantes, mantendo-se em condições ambientais constantes. Este reator foi operado durante 330 dias e monitorado freqüentemente. O acompanhamento das concentrações de matéria orgânica e nitrogenada foi feito para a verificação do estado fisiológico dos microrganismos desnitrificantes do reator SBR e que seriam utilizados nos ensaios cinéticos. Foi medida também a concentração de oxigênio dissolvido no reator, a fim de garantir que o mesmo operasse sempre em condições anóxicas, onde o único aceptor final de elétrons fosse o nitrato. Todos os resultados analíticos de acompanhamento diário do reator encontram-se no Anexo 1.

As Figuras 5.1 e 5.2, mostram os valores das concentrações de carbono (DQO) e nitrogênio (NO_3^-), na entrada e saída do reator, respectivamente. O reator apresentou ao longo dos 330 dias de operação uma grande estabilidade, trabalhando sempre com altas porcentagens de remoção. É importante lembrar que os pontos experimentais referentes à curva do nitrogênio gasoso (N-N_2) foram calculadas, através do balanço de massa do nitrogênio em cada dia, considerando que o nitrogênio não recuperado nas formas NH_4^+ , NO_3^- e NO_2^- foi todo convertido a N_2 .

Esse acompanhamento foi fundamental para a escolha dos dias em que eram feitos os experimentos, pois, desta forma, podia-se acompanhar as eficiências do lodo, garantindo que quando fossem se executar os experimentos cinéticos a microflora estava em plena atividade e na mesma condição fisiológica. É possível notar que, apesar de pequenas variações durante toda operação o reator se manteve em regime estacionário.

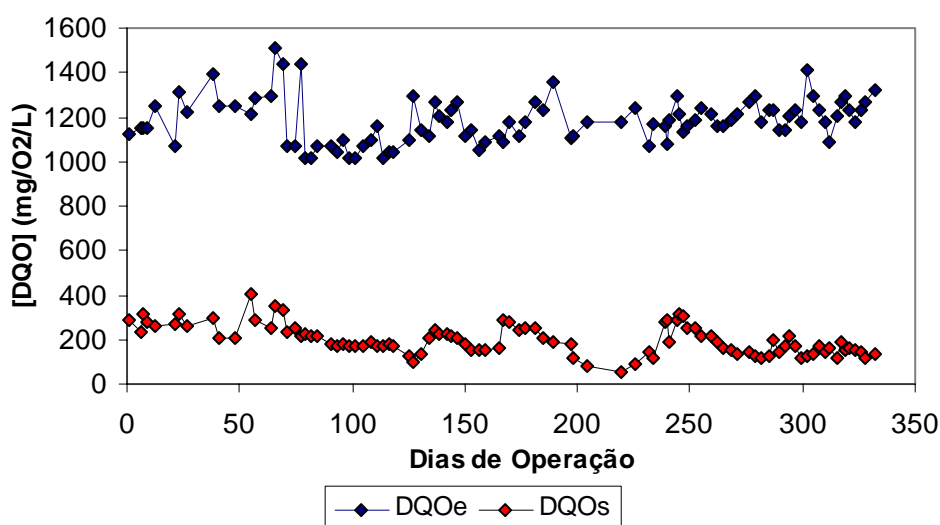


Figura 5.1: Valores de DQO na entrada e saída do reator gerador de inóculo.

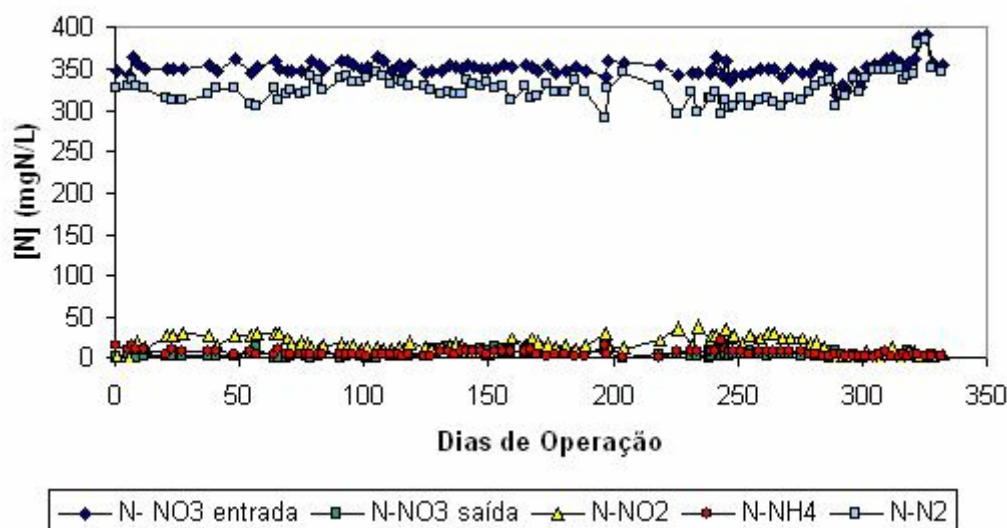


Figura 5.2: Valores das concentrações dos compostos nitrogenados na entrada e saída do reator gerador de inóculo.

Através dos resultados apresentados na Figura 5.3, pode-se observar que a porcentagem de remoção de matéria orgânica esteve sempre próxima de 80% e a remoção de nitrato variou em torno de 99%. Estas eficiências estão de acordo com aquelas apresentadas na literatura. LEE & WELANDER (1996) operaram um reator anaeróbico desnitrificante, utilizando um efluente sintético com ácido acético como fonte de carbono, alcançando uma eficiência de remoção de nitrato de 95% e remoção de matéria orgânica de 80%.

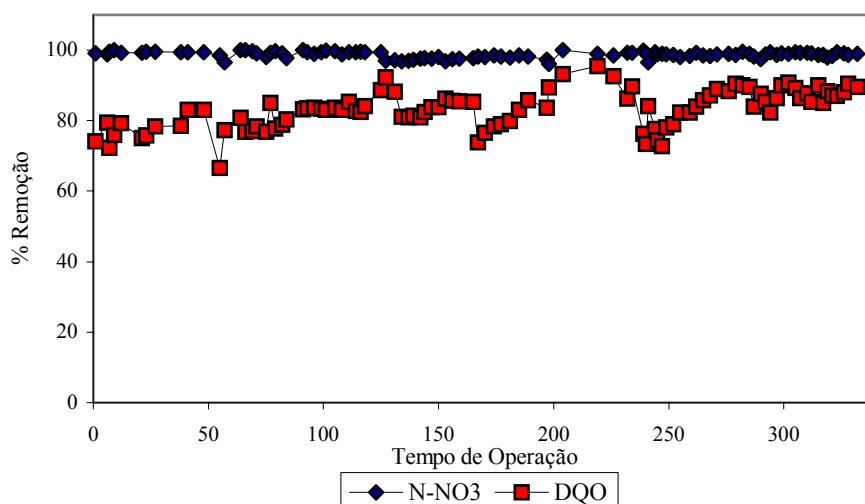


Figura 5.3: Eficiência de remoção de DQO e N-NO_3^- no reator gerador de inóculo.

Na Figura 5.4 é apresentada a relação entre a quantidade de matéria orgânica degradada pela quantidade de nitrato reduzido ($\Delta\text{DQO}/\Delta\text{N-NO}_3^-$). A linha pontilhada representa a média aritmética dos resultados experimentais da relação $\Delta\text{DQO}/\Delta\text{N-NO}_3^-$, sendo seu valor médio de 3,11. Isto indica que a flora de microrganismos desnitrificantes utilizada nos ensaios encontrava-se estável e desempenhando as suas funções de forma eficiente, devido este valor estar na faixa considerada como a estequiométrica para a desnitrificação.

Estes resultados estão de acordo com os obtidos por GLASS & SILVERSTEIN (1997) que relatam que em sistemas estáveis de desnitrificação a relação entre a quantidade de matéria orgânica degradada por nitrato reduzido seria de 3,25mgDQO/mgN.

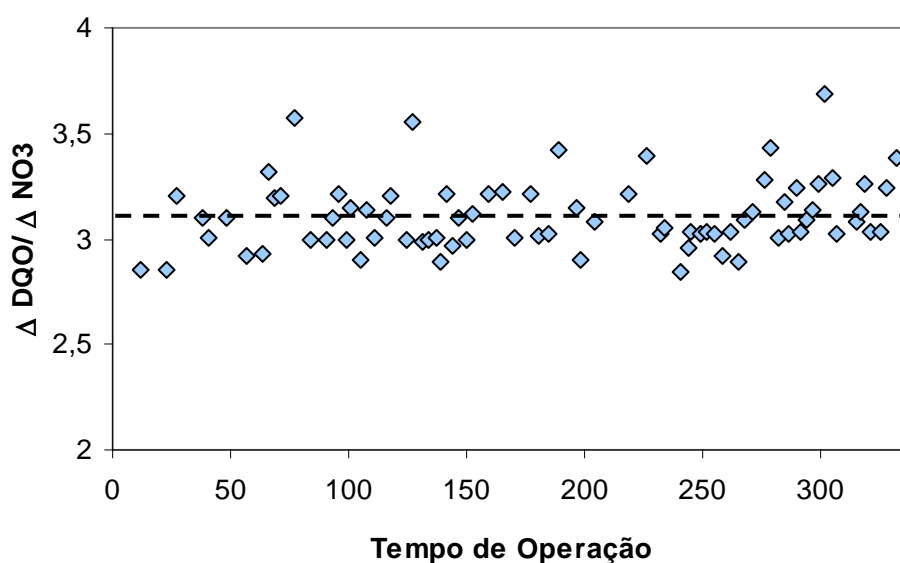


Figura 5.4: Relação entre $\Delta\text{DQO}/\Delta\text{N}$ de entrada e saída do reator gerador de inóculo.

Em alguns momentos, da operação do reator SBR o valor da concentração celular foi determinado. A medida da concentração celular foi feita pela determinação dos sólidos suspensos totais (SST). Estes valores estão apresentados na Tabela 5.1, juntamente com os respectivos dias da operação do reator, em que ocorreu esta análise. Observa-se que, mesmo com a retirada semanal de biomassa para realizar os testes cinéticos e apesar da baixa velocidade de crescimento celular destes microrganismos, nas condições de carga ($35\text{mgN-NO}_3^-/\text{L.d}$), foi possível manter esta concentração relativamente constante, havendo uma queda mais acentuada por volta do dia 250, quando houve uma maior frequência de ensaios.

Tabela 5.1: Concentração celular durante o período de operação do reator SBR para manutenção do inóculo.

Dias de Operação	SST (g/L)
1	3,2
60	3,0
120	3,25
170	2,98
205	2,74
250	2,25
300	2,85
315	3,18

A concentração de SST determinada nos diferentes dias da operação do reator SBR foi em média de $2,93\text{g/L}$, tendo-se um desvio padrão de $0,33\text{g/L}$. Com este valor foi possível determinar o valor da relação S_0/X_0 aplicado ao reator. Este valor foi de $0,12\text{ gN-NO}_3^-/\text{gSST}$ para o nitrogênio na forma de nitrato suprido ao reator.

A Figura 5.5 apresenta fotos da análise microscópica do floco de lodo do inóculo mantido no reator, de uma amostra coletada no dia 325. O diâmetro medido do floco foi de $2,25\text{mm}$, que é considerado de pequeno tamanho, não ocasionando problemas relativos à transferência de massa do substrato dissolvido no meio líquido para o interior do floco. Este produto (floco microbiano) não é um fator de relevância nas respostas dos ensaios cinéticos realizados.

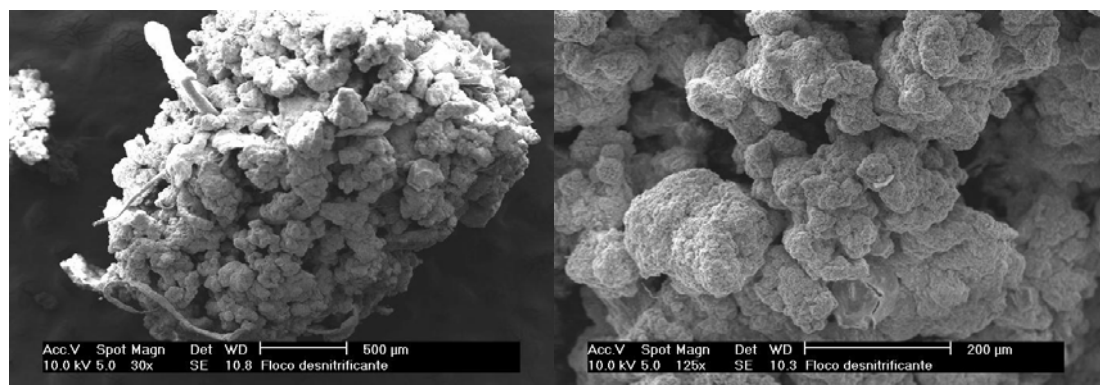


Figura 5.5: Microscopia eletrônica de varredura mostrando a estrutura do floco com um aumento de 30 e 125X respectivamente.

5.2 Ensaios Cinéticos de Desnitrificação em diferentes relações DQO/N

Com o reator operando em condições de estabilidade, partiu-se então para testes cinéticos de desnitrificação, variando-se a relação DQO/N, visando estudar sua influência na atividade desnitrificante heterotrófica.

Foram realizados seis ensaios utilizando o lodo proveniente do reator SBR, no qual uma alíquota do lodo era retirado e feito o procedimento conforme descrito no item 4.2.1 deste trabalho. A variação da relação DQO/N utilizada nos testes cinéticos foi de 1 a 9mgDQO/mgN, conforme apresentado na Tabela 4.4. Os resultados do acompanhamento analítico diário dos ensaios para o estudo cinético de desnitrificação em diferentes relações DQO/N estão apresentados no Anexo 2.

A Figura 5.6 apresenta o crescimento celular dos microrganismos desnitrificantes, nas diferentes condições ambientais, ao longo do tempo. A concentração celular inicial utilizada para todos estes experimentos variou entre 0,31 a 0,37gSST/L.

A influência da relação DQO/N foi bastante significativa para o crescimento celular. Em condições de limitação de carbono (Figuras 5.6a e b), a limitação do crescimento foi bastante acentuada. O comportamento do crescimento celular quando se trabalhou em torno da relação estequiométrica (3,74 mgDQO/mgN-NO₃ - vide reação 3.12 -pág. 20) e um pouco acima dela foi bastante similar (Figuras 5.6c, d e e), onde os microrganismos apresentaram um crescimento pelo período de 12 horas de experimento. Os resultados apresentados pela Figura 5.6f mostra que houve um crescimento diferenciado dos demais. Possivelmente este fato é devido ao excesso de carbono ter ativado algum outro metabolismo de microrganismos presentes no meio como, por exemplo, a degradação heterotrófica anaeróbia da matéria orgânica (digestão anaeróbia).

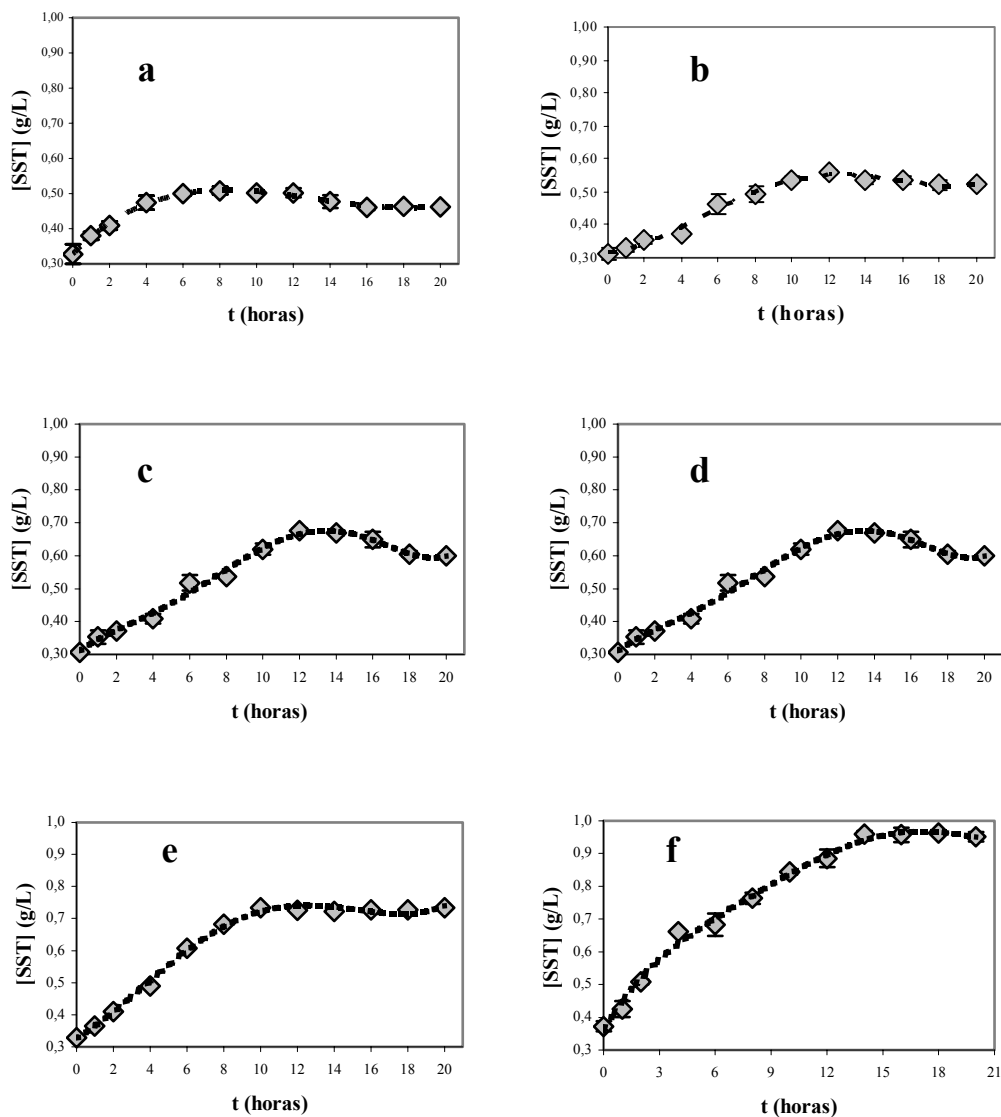


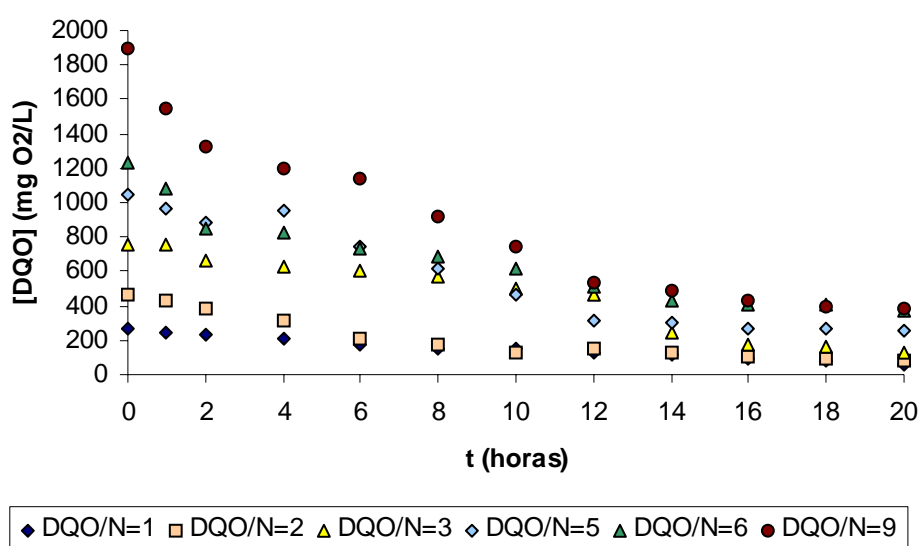
Figura 5.6: SST x t nas diferentes relações DQO/N. a) DQO/N = 1, b) DQO/N = 2, c) DQO/N = 3, d) DQO/N = 5, e) DQO/N = 6, f) DQO/N = 9

As velocidades específicas iniciais de crescimento, calculadas a partir das curvas dos experimentos de diferentes relações DQO/N estão apresentadas na Tabela 5.2. Observa-se que apesar de algumas variações não se pode afirmar que há uma relação entre estas variáveis. Na realidade, no início do processo, não havendo uma condição inibitória provocada pelo excesso de substrato, nem uma carência de carbono orgânico para o crescimento celular, as velocidades específicas de crescimento deveriam ser próximas. O valor médio da velocidade específica inicial de crescimento encontrado foi de $0,095 \text{ h}^{-1}$.

Tabela 5.2: Velocidades específicas iniciais de crescimento em diferentes relações DQO/N

DQO/N	$q'_x (h^{-1})$
1	0,086
2	0,075
3	0,098
5	0,073
6	0,13
9	0,11

Os resultados para o consumo de DQO nas diferentes relações DQO/N estão apresentados pela Figura 5.7. Observa-se que aproximadamente o tempo para estabilização da matéria orgânica foi de aproximadamente 12 a 14 horas de ensaio.

**Figura 5.7:** Consumo de DQO para diferentes relações DQO/N- NO_3^- .

As velocidades específicas iniciais de consumo de DQO juntamente com a % de remoção da matéria orgânica estão apresentadas na Tabela 5.3. Em uma baixa relação (DQO/N=1), a velocidade inicial específica de consumo de substrato foi de 42 mgO₂/gSST.h, valor este bem abaixo dos demais. Já na faixa de DQO/N entre 2 e 5 o comportamento da velocidade de degradação da matéria orgânica foi bastante similar entre elas, obtendo uma velocidade média de 112 mgO₂/gSST.h. Nas relações DQO/N de 6 e 9 as velocidades de consumo de matéria orgânica foram extremamente elevadas com valores de 284 mgO₂/gSST.h e 447 mgO₂/gSST.h. O aumento acentuado na velocidade de consumo da

matéria orgânica em altas relações DQO/N, também indica que há outro metabolismo atuando conjuntamente no processo de desnitrificação, confirmando nossas suposições quando analisadas os resultados do crescimento celular.

Tabela 5.3: Velocidades iniciais específicas de consumo de DQO em diferentes DQO/N

DQO/N	q'_{DQOX} (mg O ₂ /gSST.h)	% Rem DQO
1	42	76,8
2	102	81,4
3	116	83,2
5	117	75,7
6	284	70,0
9	447	75,0

Em concordância com o exposto, MORA et al. (2003) verificaram que concentrações elevadas de carbono em processos de desnitrificação implicariam na formação de outros gases além de CO₂ e N₂. O aumento da relação C/N ativaria a ação de outros microrganismos de digestão anaeróbia, principalmente os metanogênicos.

A redução de nitrato para os experimentos em diferentes relações DQO/N está apresentada pela Figura 5.8. Observa-se que para uma relação DQO/N = 1, muito abaixo da estequiométrica, não houve um consumo total do nitrato e acumulou nitrito formado, não havendo disponibilidade do doador de elétrons para completar a reação de desnitrificação. Com o aumento da disponibilidade do doador de elétrons, o nitrato passou a ser consumido totalmente, diminuindo o tempo necessário para o seu consumo. Porém, com o aumento excessivo da oferta de doador de elétrons (Figura 5.8f), o tempo para o consumo do nitrato voltou a elevar-se. Isto indica haver uma faixa ideal para a relação DQO/N na qual a desnitrificação heterotrófica é maximizada.

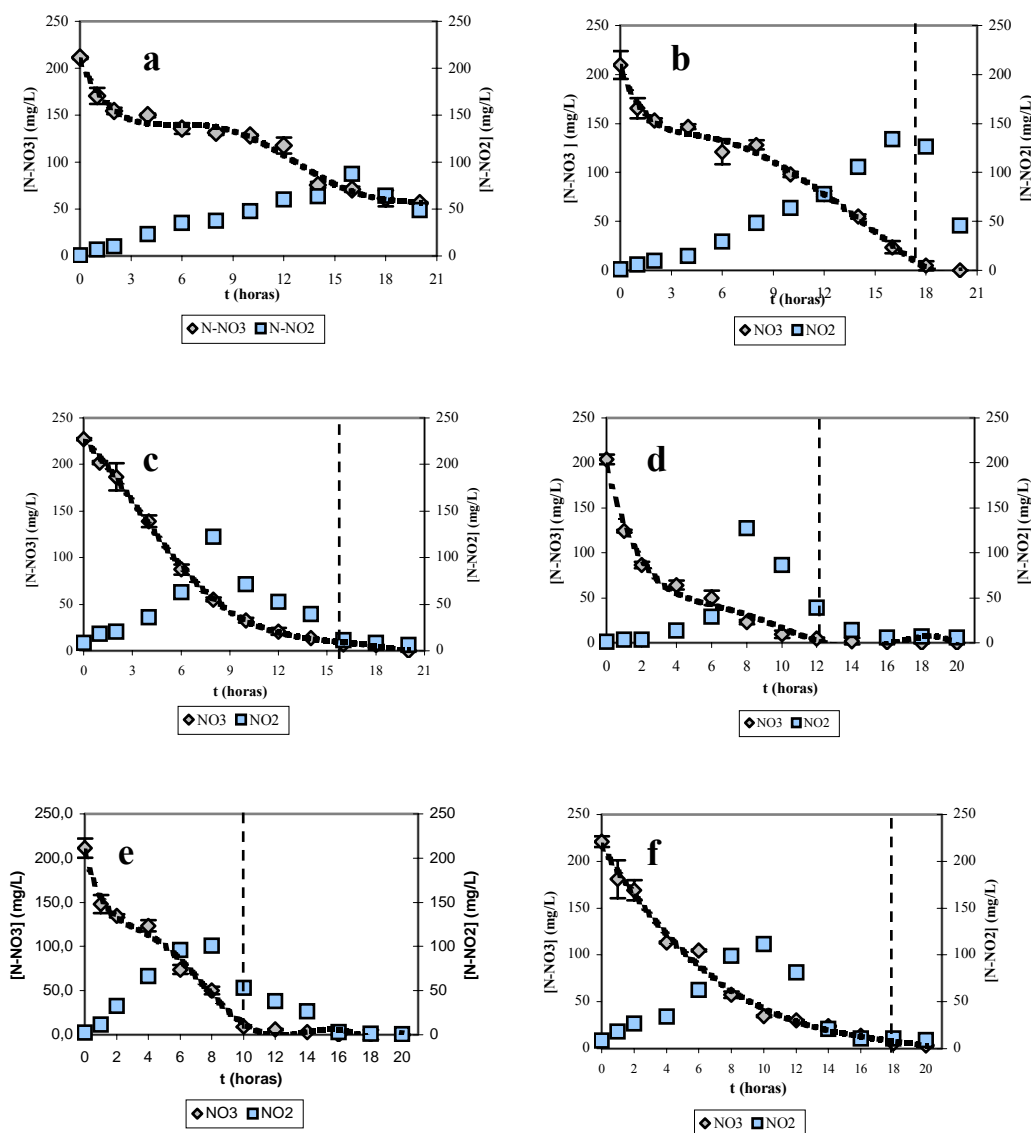


Figura 5.8: Concentração dos compostos nitrogenados ao longo do tempo em diferentes relações DQO/N. a) DQO/N = 1, b) DQO/N = 2, c) DQO/N = 3, d) DQO/N = 5, e) DQO/N = 6 e f) DQO/N = 9

Nesta mesma figura, observam-se também variações no comportamento da formação e consumo do nitrito, que é um importante intermediário desta reação, com relação à variação da relação DQO/N. A carência do doador de elétrons afetou a velocidade em que o nitrato era convertido a nitrito, nas relações DQO/N iguais a 1 e 2, o pico de nitrito ocorreu apenas em um tempo de dezesseis horas, comprometendo a eficiência dos testes já que para ambos a concentração residual de nitrito nos experimentos foi de 50 mgN-NO₂/L. Já para os demais experimentos, o tempo médio para a concentração máxima de nitrito foi de oito horas, sendo que todo o nitrito foi levado a nitrogênio gasoso (N₂).

RIJN et al. (1992) descrevem que esse acúmulo de nitrito intermediário seria causado por uma deficiência da cadeia transportadora de elétrons, ocasionada pela limitação de um doador de elétrons (carbono), inibindo a enzima nitrito redutase.

As velocidades específicas iniciais de remoção de nitrato estão apresentadas na Tabela 5.4. Estas velocidades indicam que a faixa da relação DQO/N entre 3 e 5 seria a ideal para a realização de testes cinéticos de desnitrificação heterotrófica, apresentando velocidades específicas iniciais de consumo de nitrato na faixa entre 60 e 83 mgN-NO₃/gSST.h

SOZEN & ORHON (1999) obtiveram resultados semelhantes em seus experimentos de desnitrificação, mostrando que as velocidades específicas de consumo de nitrato estavam no intervalo de 32mgN-NO₃/gSSV.h a 111mgN-NO₃/gSSV.h.

Tabela 5.4 : Velocidades iniciais específicas de consumo de NO₃⁻ em diferentes relações DQO/N

DQO/N	q' NO ₃ X (mg N-NO ₃ /gSST.h)
1	31
2	41
3	60
5	83
6	58
9	59

Na realidade, como as velocidades de consumo dos substratos, matéria orgânica e nitrato, são diferentes, é necessário verificar quais foram às relações DQO/N consumidas pelos microrganismos nas várias situações. A Tabela 5.5 apresenta o consumo de DQO e de NO₃⁻ durante os experimentos.

Tabela 5.5: Consumo de Carbono e Nitrogênio nas diferentes relações DQO/N.

Experimento	DQO/N	$\Delta DQO/\Delta N$
a	1	1,9
b	2	2,3
c	3	3,1
d	5	3,5
e	6	3,8
f	9	7,0

Observa-se que houve um aumento gradativo do consumo da matéria orgânica relativamente ao consumo de nitrato à medida que a relação DQO/N inicial aumentou. Entre as relações 3 e 5, o consumo dos substratos teve uma proporcionalidade próxima a estequiométrica, subindo para valores muito elevados na relação DQO/N de 9. Estes resultados, mais uma vez, confirmam o já discutido, mostrando que a faixa ideal para a realização dos ensaios encontra-se entre relações DQO/N de 3 e 5, que a elevada disponibilidade de fonte de carbono, comparativamente à fonte nitrogenada, possibilita o desenvolvimento de outros metabolismos que não o da desnitrificação heterotrófica.

Relação entre as Velocidades Específicas de Consumo:

Com o objetivo de caracterizar melhor a flora de microrganismos desnitrificantes heterótrofos desenvolvida, foi determinada a relação entre as velocidades específicas de consumo de substrato entre as diferentes relações DQO/N.

De acordo com HENZE et al. (1997), a cinética de desnitrificação segue o modelo de Monod. Portanto, a equação da velocidade específica de consumo de substrato pode ser expressa pela equação 5.1.

$$q_{NO_3} = q_{NO_3m\acute{a}x} * \frac{DQO_i}{DQO_i + K_{DQO}} * \frac{NO_{3i}}{NO_{3i} + K_{NO_3}} \quad (Eq. 5.1)$$

Onde:

q_{NO_3} = Velocidade específica inicial média de consumo de nitrato.

$q_{NO_3m\acute{a}x}$ = Velocidade específica máxima de consumo de nitrato.

DQO_i = Concentração de DQO inicial do experimento.

NO_{3i} = Concentração de nitrato inicial do experimento.

K_{DQO} = Constante de afinidade pela DQO

K_{NO_3} = Constante de afinidade pelo nitrato

WIESMANN (1994) estimou que o valor de K_{NO_3} para a desnitrificação heterotrófica situa-se entre 0,1 a 0,2 mgN- NO_3^- /L. Considerando que as concentrações iniciais de NO_3^- eram constantes ($\cong 200$ mg N- NO_3^- /L), portanto:

$$K_{\text{NO}_3} \lll \text{NO}_3^-$$

Então:

$$\frac{\text{NO}_3}{\text{NO}_3 + K_{\text{NO}_3}} \cong 1$$

Portanto, a equação 5.1 é expressa da seguinte forma:

$$Q_{\text{NO}_3} = Q_{\text{NO}_3 \text{ max}} * \frac{\text{DQO}}{\text{DQO} + K_{\text{DQO}}} \quad (\text{Eq.5.2})$$

Os resultados das velocidades específicas iniciais de consumo de nitrato apresentaram um bom ajuste ao modelo de Monod, como se pode observar pela curva da Figura 5.9. O modelo indica que a velocidade inicial máxima de consumo de nitrato foi de 80 mg N- NO_3^- /gSST.h e K_{DQO} de 350 mgO₂/L ($R^2 = 0,98$). Cumpre ressaltar que seria necessária uma maior quantidade de pontos experimentais para se ter uma curva mais bem definida e ajustada de tal forma a apresentar um resultado mais preciso.

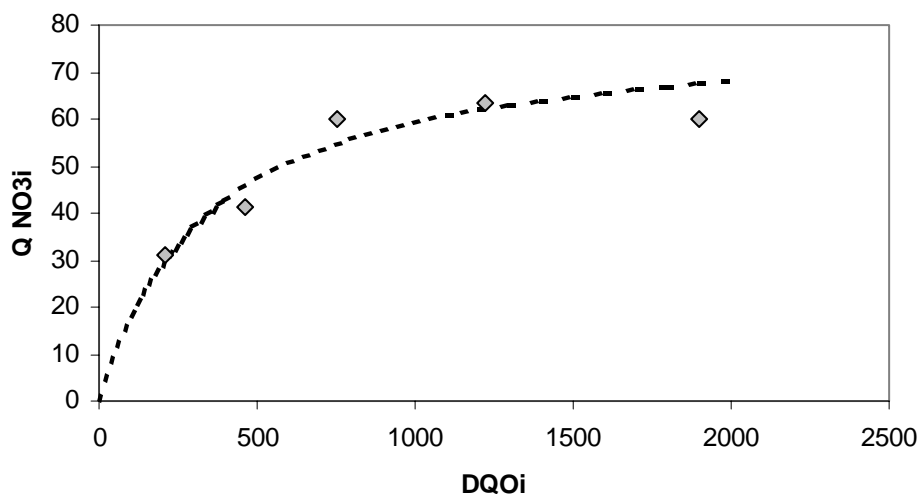


Figura 5.9: Curva de Q_{NO_3X} para diferentes concentrações iniciais de DQO

5.3 Ensaio Cinéticos em diferentes relações S_0/X_0

5.3.1 Influência da concentração celular inicial (X_0)

Para a realização deste estudo, foram conduzidos quatro ensaios, variando-se a concentração inicial de células entre 0,23 e 0,51 gSST/L e mantendo-se a concentração de substrato constante, em torno de 200 mgN- NO_3^- /L. As condições de cada um dos ensaios estão apresentadas na Tabela 4.5. Os resultados do acompanhamento analítico diário dos ensaios para este estudo estão apresentados no Anexo 3.

A Figura 5.10 apresenta as curvas do crescimento celular em função do tempo para cada uma das condições ensaiadas e a Tabela 5.6 apresenta as velocidades iniciais de crescimento celular.

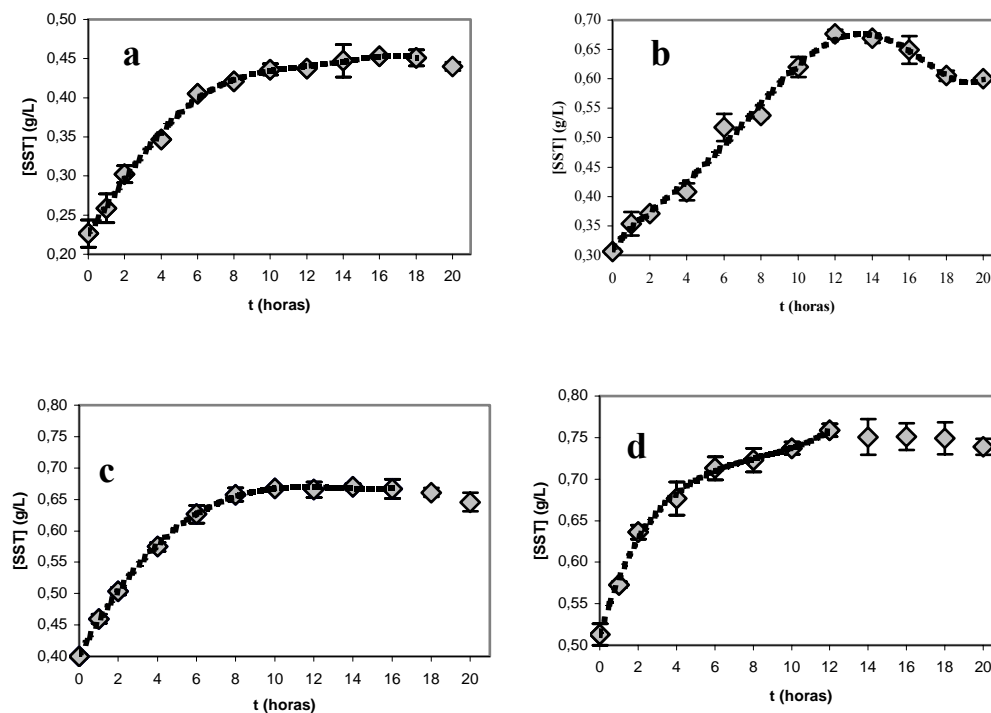


Figura 5.10: Crescimento celular em diferentes concentrações X_0 (g/L). a) $X_0 = 0,23$, b) $X_0 = 0,31$, c) $X_0 = 0,40$ e d) $X_0 = 0,51$

As velocidades específicas iniciais de crescimento apresentaram valores bastante similares, apresentando um valor médio de $0,090 \text{ h}^{-1}$. Porém nas concentrações celulares de 0,31 e 0,40 g/L, obtiveram velocidades pouco acima das demais condições, com valores de 0,098 e $0,097 \text{ h}^{-1}$ respectivamente.

Tabela 5.6: Velocidades específicas iniciais de crescimento celular em diferentes concentrações de X_0 .

X_0 (gSST/L)	S_0/X_0 (gN/gSST)	q'_x (h^{-1})
0,23	0,88	0,083
0,31	0,73	0,098
0,40	0,54	0,097
0,51	0,41	0,079

As curvas de consumo de DQO estão apresentadas na Figura 5.11. Em todos os experimentos, a DQO residual ficou em valores em torno de $200 \text{ mg O}_2/\text{L}$, com exceção da

concentração inicial de 0,31g/L, que a DQO residual chegou a um valor mais baixo, próximo a 100mg O₂/L.

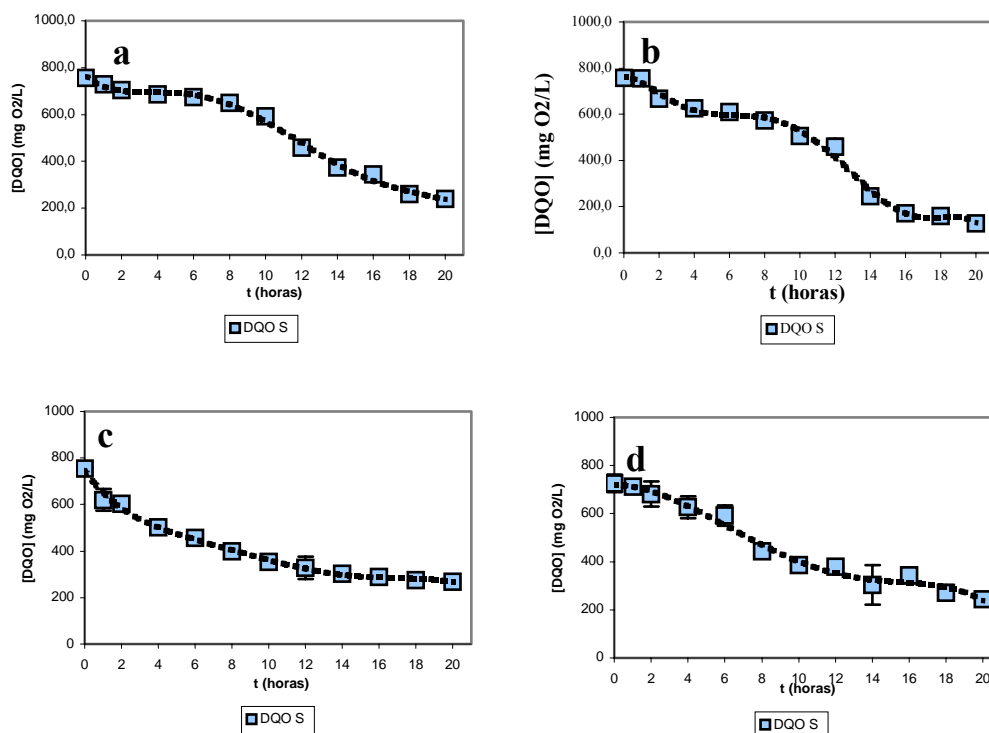


Figura 5.11: Consumo de DQO em diferentes concentrações X_0 . a) $X_0 = 0,23$, b) $X_0 = 0,31$, c) $X_0 = 0,40$ e d) $X_0 = 0,51$

As velocidades específicas iniciais de consumo de DQO foram influenciadas pela concentração X_0 , tendo um aumento gradativo com o aumento da concentração celular. Na concentração X_0 de 0,51g/L, a velocidade não seguiu a tendência dos outros experimentos de forma contrária ao esperado.

A porcentagem de remoção de matéria carbonácea apresentou seu melhor valor com a concentração inicial de 0,31 g/L com 83 % de DQO removida.

Tabela 5.7: Porcentagem de remoção e velocidades iniciais específicas de consumo de DQO em diferentes valores da concentração celular.

X_0 (gSST/L)	S_0/X_0 (gN/gSST)	q'_{DQOX} (mgO ₂ /gSST.h)	% Rem DQO
0,21	0,88	60	68,4
0,31	0,73	100	83,2
0,40	0,54	118,	78,3
0,51	0,41	43	66,8

Com relação ao consumo de nitrato e a produção e consumo de nitrito no meio, a Figura 5.12 apresenta as curvas destes em função do tempo. Observa-se que a medida que aumenta a concentração celular o tempo necessário para a completa redução do nitrito é menor. Da mesma forma, o pico de acúmulo de nitrito no meio se dá em tempos cada vez menores.

No entanto, as velocidades específicas iniciais de consumo de nitrato, apresentadas na Tabela 5.8, não mostram qualquer tendência que indique uma relação com a concentração inicial de células, obtendo o melhor resultado na concentração de 0,31 gSST/L.

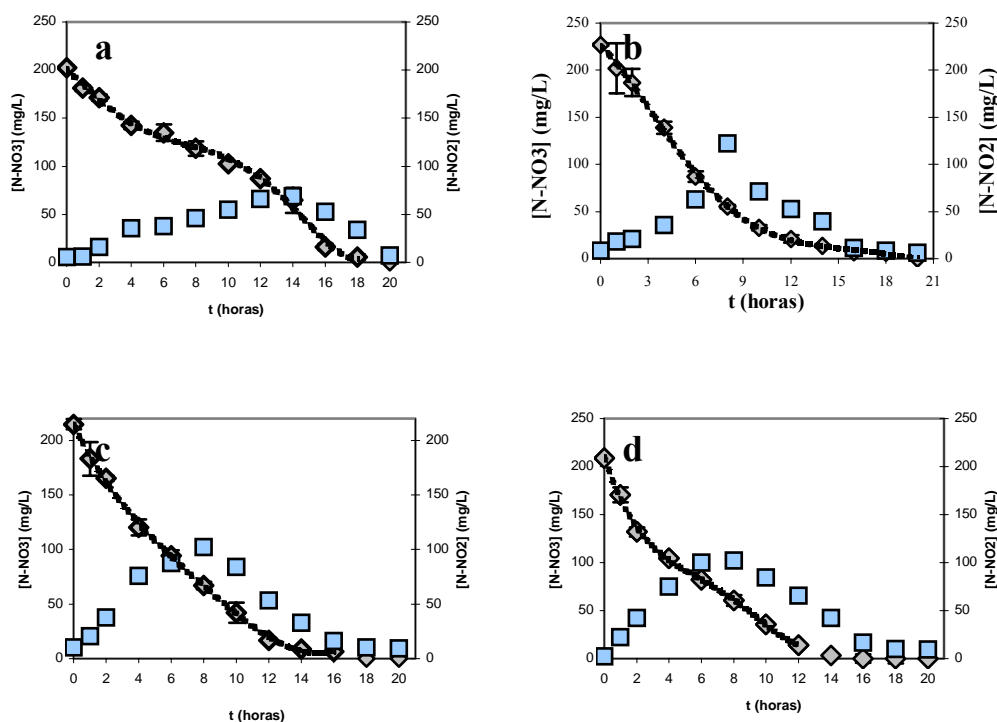


Figura 5.12: Concentração dos compostos nitrogenados ao longo do tempo em diferentes concentrações de X_0 . a) $X_0 = 0,23$, b) $X_0 = 0,31$, c) $X_0 = 0,40$ e d) $X_0 = 0,51$

Tabela 5.8: Velocidades iniciais de consumo de NO_3^- em diferentes concentrações de X_0

X_0 (gSST/L)	S_0/X_0 (gN/gSST)	q_{NO_3X} (mg N- NO_3^- /gSST.h)
0,21	0,88	52
0,31	0,73	60
0,40	0,54	57
0,51	0,41	50

Estes resultados das velocidades específicas iniciais de consumo de nitrato deram respostas similares àquelas obtidas com as velocidades específicas iniciais de produção de células, o que não foi verdadeiro para as velocidades específicas iniciais de consumo de DQO. Isso indica que o crescimento celular observado é mais influenciado pela redução do nitrato do que pela degradação da DQO. Também se conclui que o aumento da concentração celular não influi na velocidade específica inicial de consumo de nitrato, mas influi na matéria orgânica.

Os ensaios em diferentes concentrações celulares indicaram que as melhores condições do ensaio, tanto para remoção de DQO quanto para redução de nitrato, foram encontradas entre os valores de $0,31 < X_0 < 0,40$ g/L, correspondendo a uma faixa de relação substrato/células de $0,54 < S_0/X_0 < 0,73$ gN/gSST. Em nenhum dos casos foi verificado a inibição causada pelo nitrito intermediário no meio, o que indica que a concentração inicial de nitrato de 200 mgN- NO_3^- /L é possível para os testes propostos.

FERRETTI (2005), ao estudar a relação S_0/X_0 para ensaios de atividades específicas em processos de nitrificação, estabeleceu a melhor faixa para os testes entre $0,05 < S_0/X_0 < 0,1$ gN- NH_4 /gSST. O que mostra que as bactérias nitrificantes são mais sensíveis frente a altas concentrações de substrato, pois sua faixa ótima é bem menor que a faixa determinada neste trabalho para os ensaios de atividade desnitrificantes.

5.3.2 Influência da concentração inicial de substrato (S_0).

Altas concentrações de substâncias tóxicas podem causar a inibição do processo de desnitrificação. Por isso, elevadas concentrações de nitrato podem ocasionar no aumento da concentração de nitrito intermediário presente no meio provocando inibição.

Com o intuito de avaliar essa possível interferência do nitrito no processo de desnitrificação em elevadas concentrações de nitrato, foram realizados testes cinéticos em diferentes concentrações iniciais de nitrato, variando entre 100 e 500 mgN-NO₃⁻/L, conseqüentemente variando proporcionalmente a concentração inicial de DQO entre 357 e 1795 mgO₂/L, mantendo a relação DQO/N constante em torno de 3,5, mantendo a concentração celular constante em aproximadamente 0,3 gSST/L. As condições de cada um dos ensaios estão apresentadas na Tabela 4.6. Os resultados do acompanhamento analítico diário dos ensaios para o estudo da influência da concentração de nitrato estão apresentadas no Anexo 4.

O crescimento celular nos testes com diferentes concentrações iniciais de nitrato (S_0), estão apresentados na Figura 5.13 e as velocidades específicas iniciais de crescimento celular estão apresentadas na Tabela 5.9. A concentração inicial de nitrato de 100 mgN-NO₃⁻/L parece ter sido baixa limitando o crescimento dos microrganismos. Nas demais condições a produção de células foi similar em todos os experimentos, independente da concentração inicial de substrato. As velocidades específicas iniciais de crescimento celular não apresentam qualquer tendência com o aumento da concentração inicial de substrato.

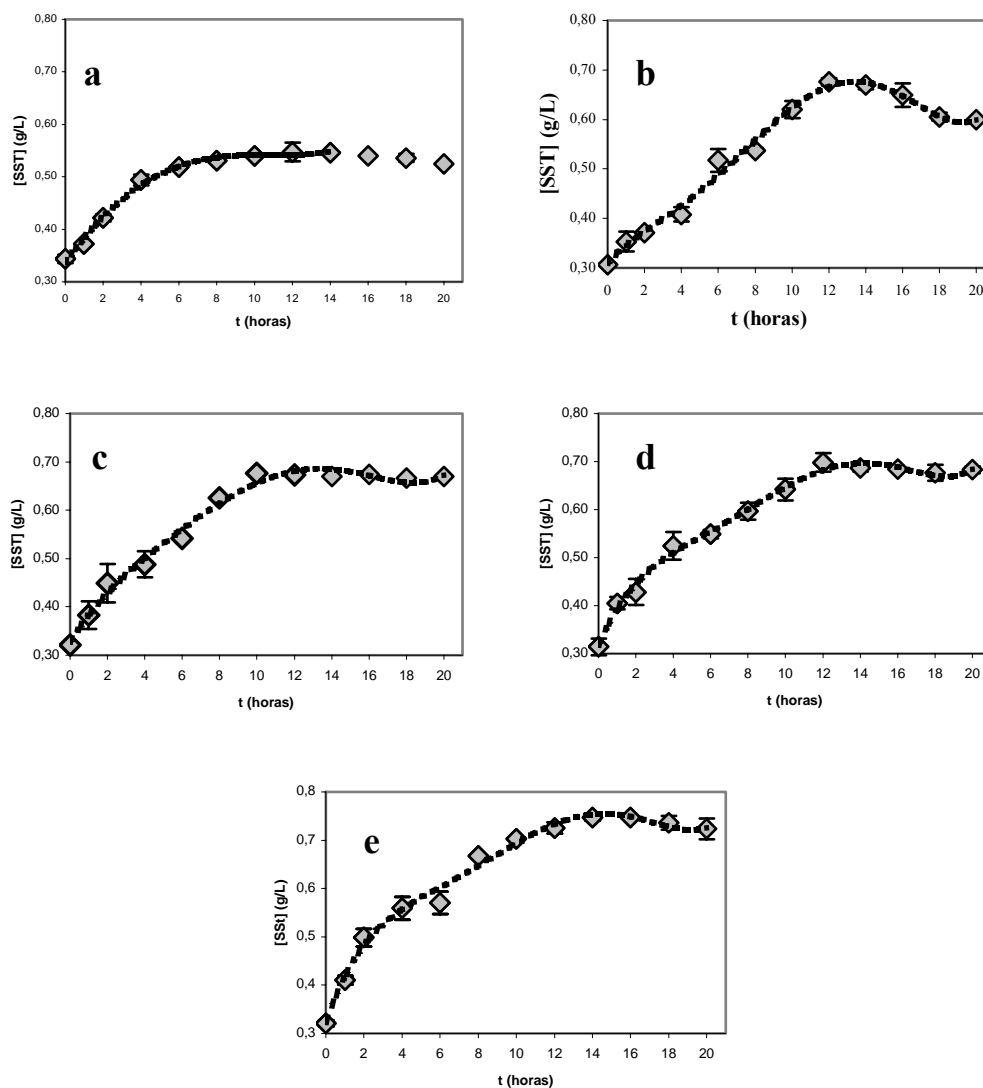


Figura 5.13: Crescimento celular em diferentes concentrações de S_0 . a) 103 mgN- NO_3^-/L , b) 227 mgN- NO_3^-/L , c) 315 mgN- NO_3^-/L , d) 415 mgN- NO_3^-/L , e) 512 mgN- NO_3^-/L .

Tabela 5.9: Velocidades específicas iniciais de crescimento celular em diferentes concentrações de S_0 .

Experimento	S_0 (mgN- NO_3^-/L)	$q'x$ (h^{-1})
a	103	0,090
b	227	0,098
c	315	0,088
d	415	0,093
e	512	0,098

Os consumos de matéria orgânica para os diferentes experimentos estão apresentados pela Figura 5.14. Observa-se que, mesmo em concentrações diferentes, o tempo de degradação de DQO ficou em torno de quatorze horas para todas as condições, tornando praticamente nulo o consumo da DQO a partir deste momento. Observa-se que quanto maior a concentração inicial de substrato, maior é a concentração residual no fim do ensaio.

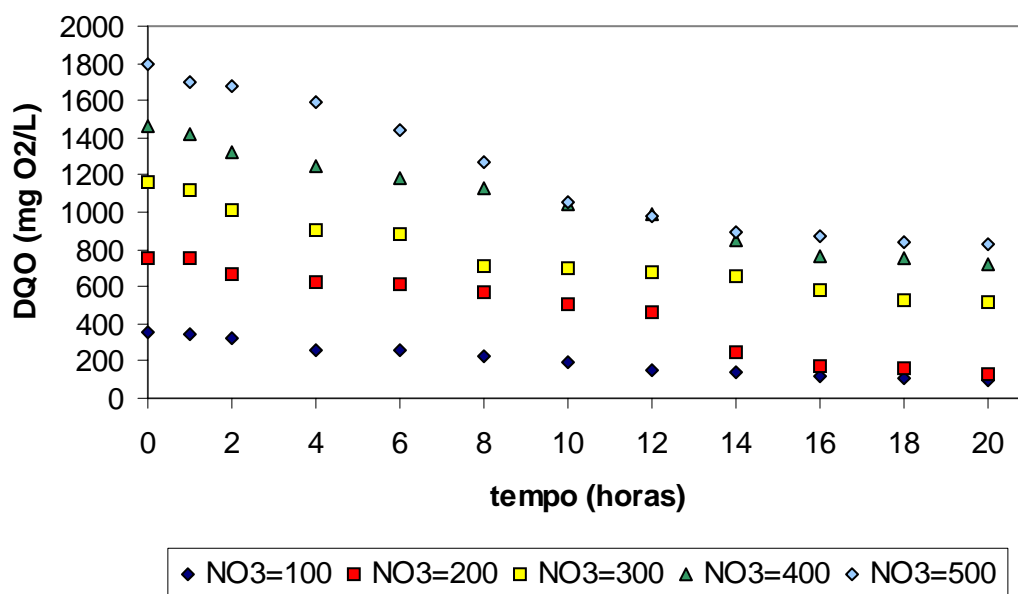


Figura 5.14: Consumo de DQO em diferentes concentrações de S_0 .

A Tabela 5.10 apresenta as velocidades específicas iniciais de consumo de DQO, além da % de remoção da mesma, nos ensaios. As velocidades iniciais específicas de consumo de DQO mostraram-se bastante similares a partir da concentração inicial de substrato de 227 mgN- NO_3^-/L . Já a porcentagem de remoção total de DQO não seguiu a mesma tendência. Com o aumento da concentração de substrato a porcentagem de remoção total de DQO teve um significativo decaimento, indicando uma possível inibição causada pelas concentrações elevadas de substrato ou de seus intermediários iniciais no decorrer do ensaio.

Tabela 5.10: Velocidades iniciais específicas de Consumo de DQO e % de Remoção de DQO em diferentes concentrações S_0

S_0 (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	DQO (mg O ₂ /L)	S_0/X_0 (gN/gSST)	q _{DQO} (mg O ₂ /gSST.h)	% Rem DQO
103	357	0,30	77	73,2
227	757	0,73	116	83,2
315	1161	0,98	127	55,7
415	1465	1,32	130	50,9
512	1795	1,60	124	53,6

A Figura 5.15 apresenta o consumo de nitrato e formação e consumo de nitrito intermediário. Pode-se observar que à medida que se aumenta a concentração de nitrato na alimentação não há muita diferença quanto ao tempo necessário para reduzir o nitrato a nitrito, porém, mesmo havendo matéria orgânica proporcionalmente suficiente para continuar o processo de desnitrificação o nitrito acumula no meio de forma diferenciada. Quanto maior a concentração de nitrato inicial maior é o pico de acúmulo de nitrito. A partir de 315 mgN-NO₃⁻/L passa a existir um residual cada vez maior no efluente final do ensaio. Este acúmulo de nitrito pode estar causando algum efeito inibitório ao processo, justificando o mau desempenho do processo verificado pelo acúmulo de matéria orgânica no meio.

GLASS & SILVERSTEIN (1997) estudaram a inibição do processo de desnitrificação, causado pelo nitrito, trabalhando em altas concentrações de nitrato. O aumento da concentração de nitrito causada pelo processo de redução do nitrato, em pH abaixo de 8 propicia à formação de ácido nitroso inativando as enzimas e ocorrendo um acúmulo de nitrito extracelular.

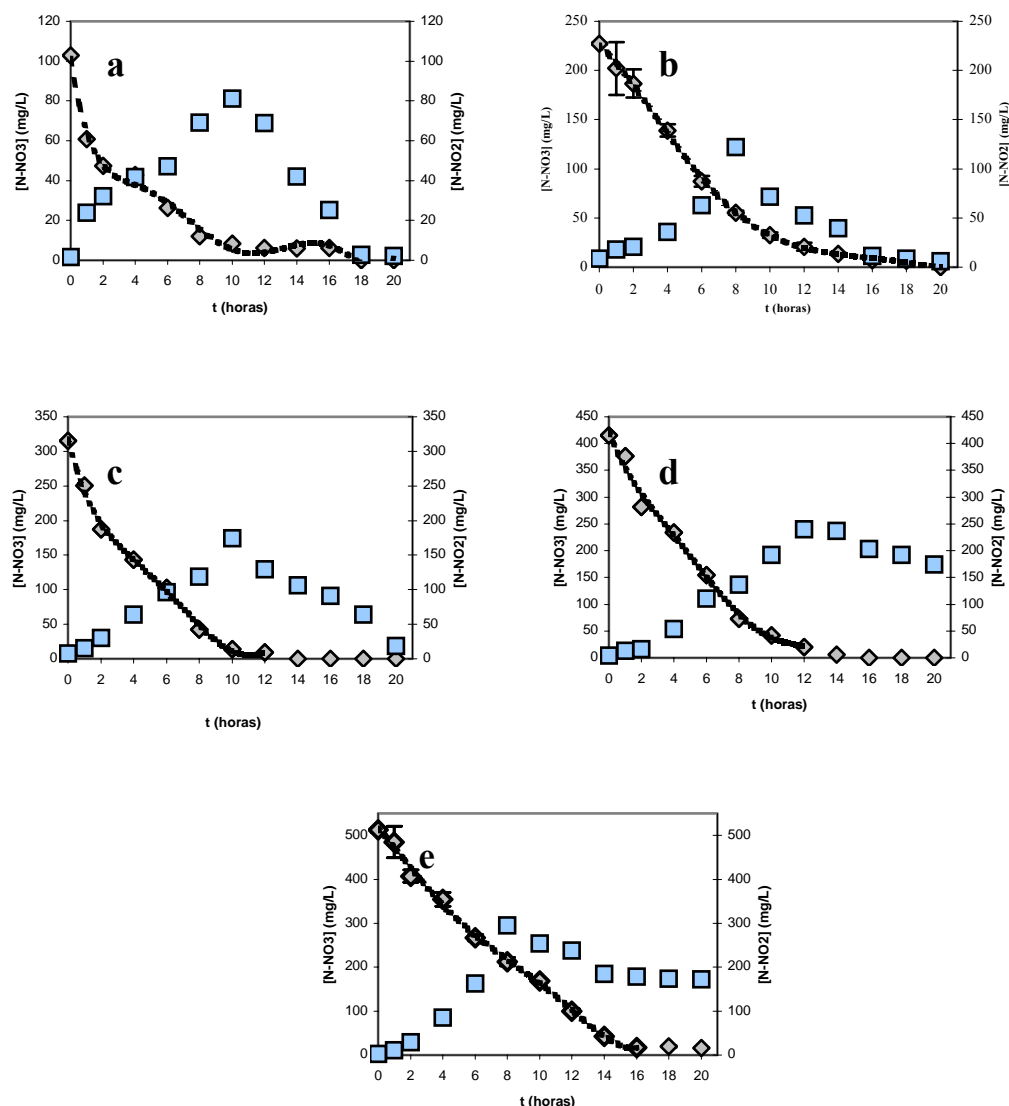


Figura 5.15: Concentração dos compostos nitrogenados ao longo do tempo em diferentes concentrações S_0 . a) 103 mgN- NO_3^- /L, b) 227 mgN- NO_3^- /L, c) 315 mgN- NO_3^- /L, d) 415 mgN- NO_3^- /L, e) 512 mgN- NO_3^- /L.

A Tabela 5.11 apresenta as velocidades específicas iniciais de consumo de NO_3^- nos ensaios. Observa-se que no início de processo quando não há acúmulo de nitrito, as velocidades são crescentes à medida que se aumenta a disponibilidade de substrato com exceção do ensaio com 500 mgN- NO_3^- /L.

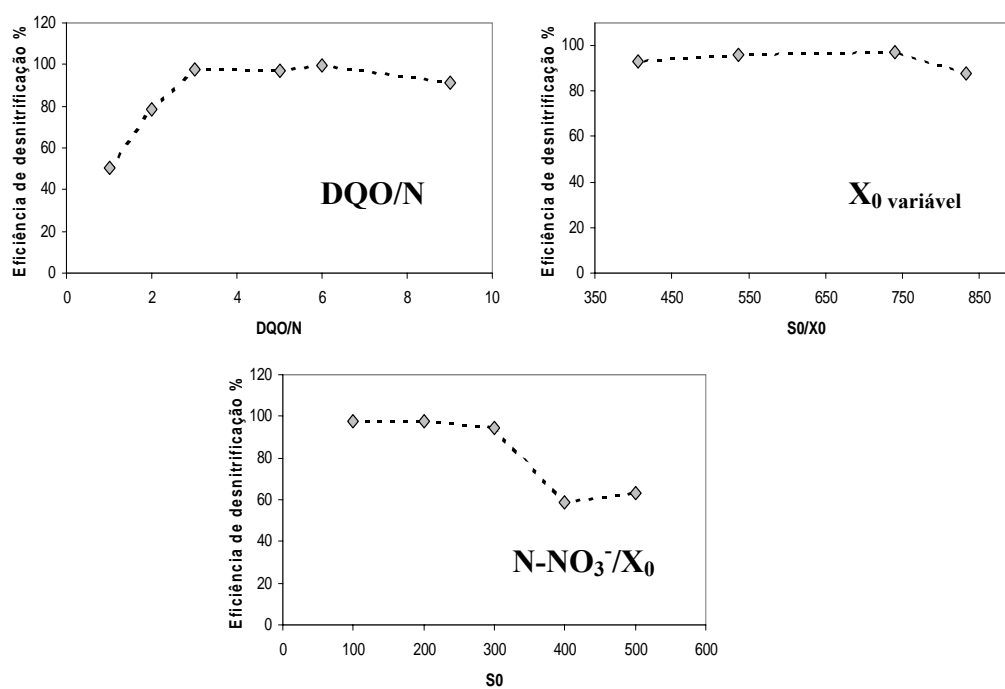
Normalmente, a primeira parte do processo de desnitrificação, chamada de respiração via nitrato, ou seja, a redução de nitrato a nitrito, não é afetada. GLASS & SILVERSTEIN (1997) em seus experimentos relatam que apenas em pH abaixo de 7 a redução de nitrato a nitrito é inibida.

Tabela 5.11: Velocidades iniciais de consumo de NO_3^- em diferentes concentrações S_0

S_0 (mg N- NO_3^- /L)	DQO (mg O_2 /L)	S_0/X_0	$q_{\text{NO}_3\text{X}}$ (mg N- NO_3^- /gSST.h)
100	357	299	39
200	757	740	60
300	1161	981	132
400	1465	1320	151
500	1795	1596	128

5.4 Considerações Finais

A Figura 5.16 apresenta na forma gráfica as eficiências do processo de desnitrificação, objetivo do estudo, para as duas relações estudadas: Relação carbono/nitrogênio (DQO/N) e relação substrato células (S_0/X_0). Para a relação S_0/X_0 variou-se a concentração de células (X_0) ou variou-se a concentração de nitrato (N-NO_3^-).

**Figura 5.16:** Eficiência de desnitrificação nas diferentes condições.

Observa-se que, no estudo da influência da relação DQO/N, houve um aumento da eficiência de desnitrificação até atingir próximo a 100% em valores de 3,0, mantendo-se neste patamar nas demais relações, havendo uma ligeira queda em relações muito elevadas. As melhores performances dos ensaios foram obtidas entre as relações 3,0 e 5,0. Estes resultados são concordantes com a literatura, que indica uma relação ideal de 3,2 (HER & HUANG, 1995). A curva obtida pelo cálculo das eficiências de desnitrificação variando-se a concentração de células (S_0/X_0) mostra que esta grandeza não interfere na desnitrificação, porém, como comentado no item 5.3, o ensaio com concentração maior de células teve influência na degradação da DQO. Os ensaios com a concentração de 0,31 gSST/L tiveram uma ligeira melhora na sua performance comparando com as outras condições.

No estudo da influência da concentração de nitrato observou-se forte influência na eficiência da desnitrificação em concentrações acima de 300 mgN-NO₃⁻/L, sendo obtida a melhor performance em 200mgN-NO₃⁻/L. Vale a pena lembrar que os microrganismos estavam sendo submetidos a uma carga nitrogenada de 35 mgN-NO₃⁻/L.d no reator de cultivo, muito inferior àquelas praticadas nos testes cinéticos (100 a 500 mgN-NO₃⁻/L).

6.CONCLUSÕES

O reator SBR desnitrificante apresentou uma eficiência satisfatória, viabilizando uma microflora ativa para os ensaios cinéticos de desnitrificação, sendo mantida em condições estáveis com uma alimentação de $350 \text{ mgN-NO}_3^-/\text{L}$, obtendo porcentagens de remoção de DQO média de 83% e de remoção de NO_3^- de 99%.

A metodologia proposta neste trabalho, baseada na cinética de consumo de DQO e nitrato ao longo do tempo (respiração via nitrato), mostrou-se útil não somente para a determinação dos parâmetros cinéticos como para a verificação de possíveis efeitos inibitórios no decorrer dos experimentos. A determinação do nitrito durante o ensaio possibilitou analisar o desempenho do processo com mais detalhes, sendo importante na decisão das melhores condições a serem aplicadas nos ensaios futuros.

A relação DQO/N ideal para a realização dos ensaios situou-se entre 3 e $5 \text{ mgDQO/mgN-NO}_3^-$, verificado principalmente pela melhor performance do consumo de nitrato, que apresentou seu valor máximo em $80 \text{ mgN-NO}_3^-/\text{gSST.h}$. A adição de excesso de carbono em relação à quantidade de nitrogênio presente no meio ($> 5 \text{ mgDQO/mgN-NO}_3^-$) estimula o crescimento de microrganismos heterotróficos decompositores promotores do processo de digestão anaeróbia.

Os ensaios com diferentes concentrações celulares não indicou haver uma concentração ideal para a realização dos mesmos. No entanto, os ensaios realizados com concentração na faixa entre $0,31 < X_0 < 0,40 \text{ g/L}$ tiveram uma melhor performance.

Nos ensaios que a concentração de nitrato foi mantida em $200 \text{ mgN-NO}_3^-/\text{L}$ não houve qualquer inibição causada pelo acúmulo de nitrito. Isto indica que esta concentração foi adequada para conduzir os ensaios com a flora desenvolvida. Já nos ensaios variando a concentração deste íon em valores acima de $300 \text{ mgN-NO}_3^-/\text{L}$ já apresentam efeitos inibitórios.

Portanto, para a execução de ensaios para a determinação da atividade desnitrificante heterotrófica, sugere-se o seguinte procedimento:

- Relação DQO/N entre 3 e $5 \text{ mgDQO/mgN-NO}_3^-$;
- Concentração inicial de células (X_0) entre 0,3 e 0,4 g/L
- Concentração inicial de $\text{NO}_3^- \geq 300 \text{ mgN-NO}_3^-/\text{L}$
- $\text{pH} = 7,5$;
- Temperatura 30°C .

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar os mesmos testes cinéticos numa faixa mais estreita da relação DQO/N, variando entre 3 e 5, para afinar o resultado obtido.

Realizar ensaios com floras de microrganismos provenientes de diferentes condições de cultivo para verificar a aplicabilidade destes resultados.

Realizar testes com diferentes fontes de carbono e o nitrito como fonte de nitrogênio.

Aprimorar o acompanhamento analítico com determinações de nitrogênio na fase gasosa e de matéria orgânica específica para verificar a mineralização destes compostos.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, L. M. **Aspectos Microbiológicos de los Procesos de Nitrificación-Denitrificación.** In: III Taller Y Seminario Latino Americano: Tratamiento Anaeróbico de Águas Residuales. P.55-64. Montevideo, Uruguay. 1994.

ALMEIDA, J., REIS, A., CARRONDO, M., **Competition between nitrate and nitrite reduction in denitrification by *Pseudomonas fluorescens*.** Biotech. Bioeng. 46, p 476-484. 1995.

AZABAR, N., URSILLO, P., SPEECE, R. E. (2001). **Effect of process configuration and substrate complexity on the performance of anaerobic processes.** Water Research. 35 (3), pp 817-829.

BANDPI, A. M.; ELLIOT, D. J., **Groundwater denitrification with alternative carbon sources.** Water Science and Technology, V38, N6, p237-243, 1998.

BARNES. D.; BLISS, P. J., **Biological control nitrogen in wastewater treatment.** E. & F. N. Spon, Cambridge, Great Britain.

BAVARESCO, A. S. L. **Lagoas de aguapés no tratamento terciário de dejetos de suínos.** Dissertação (mestrado). Departamento de Engenharia de produção. Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.

BEAUBIEN, A., HU, Y., BELLAHCE, D., URBAIN, V., CHANG, J., **Monitoring metabolic activity of denitrification processes using gas production measurements.** Water Research. V29. p2269-2274. 1995

BELTACH, M., TIEDJE, J., **Kinetic explanation for accumulation of nitrite, nitric oxide, and nitrous oxide during bacterial denitrification.** Appl. Environ. Micro. 42, p. 1074-1084. (1981).

BERNARDES, R. S.; KLAPWIJK, A., **Biological nutrient removal in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater.**

BERNET, N., HABOUZIT, F., MOLETTA, R., **Use of an industrial effluent as a carbon source for denitrification of a high-strength wastewater.** Appl. Microbiology Biotechnology. V46. p92-97. 1996.

BROCK, T. D.; MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J., **Biology of Microorganisms.** 8ª Edição. New Jersey. Prentice Hall, 1997.

BRUNET, R. C., GARCIA-GIL, L. J., **Sulfide- induced dissimilatory nitrate reduction to ammonia in anaerobic freshwater sediments.** FEMS Microbiology Ecology, V21. p 131-138. 1996.

CHERNICHARO, C. A. L. (1997). **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias - volume 5.** 1º ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. UFMG. Belo Horizonte.

EPA - **Environmental Protection Agency - USA.** “Nitrogen Control”EPA/625/R-93/010, setembro, 1993.

FARIAS, O. L. V. **Processos biológicos de tratamento de efluentes: Remoção de Nutrientes.** Apostila. Laboratório de Controle de Poluição, Rio Grande do Sul, 2000.

FERRETTI, E. C., **Estudo da Influência da Relação S0/X0 na Determinação da Atividade Específica de Bactérias Nitrificantes.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.2005.

FOGLAR, L., BRISKI, F., SIPOS, L., VUKOVIC, M., **High nitrate removal from synthetic wastewater with the nmixed bacterial culture.** Bioresouce Technology. V96, p879-888, 2005.

GLASS, C., SILVERSTEIN, J., **Denitrification kinects of high nitrate concentration water:pH effect on inhibition and nitrite accumulation.** Water Research. V32.p831-839.1998.

GÓRSKA, J. S.; CICHON, A., MIKSCH, K. **Nitrogen removal from wastewater with high ammonia nitrogen concentration via shorter nitrification and denitrification.** *Water Science and Technology*, v.36, n.10, p.73-80. 1997.

GRADY JR., C.P.L., LINN, H. C. **Biological wastewater treatment – Theory and application – Serie pollution engineering and technology.** New York: Marcel. 1980.

GRAY, N. F. **Biology of Wastewater treatment.** Oxford University Press. New York, US. 1992.

GRUNDITZ, C., DALHAMMAR, G. **Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of *nitrosomonas* and *nitrobacter*.** *Water Research*, v.3(2), p. 433-440.2001.

HAGOPIAN, D. S. & RILEY, J. G. **A closer look at the bacteriology of nitrification.** *Aquacultural engineering*, v.18, p.223-244. 1998.

HALLIN, S., ROTHMAN, M., PELL., **Adaptation of denitrifying bacteria to acetate and methanol in activated sludge.** *Water Research*. V30. p1445-1450.1996

HELLINGA, C., SCHELEN, A. J. C., MULDER, J. W., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., HEIJNEN, J. J., **The Sharon process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium- rich waste water.** *Water Science and technology*, V37 (9), p135-142. 1998.

HENZE, M., HOLM, KRISTENSEN, G., STRUBE, R., **Rate-capacity characterization of wastewater for nutrient removal processes.** *Water Science Technology*. V29. p101-107. 1994.

HENZE, M., HARREMOES, P., ARVIN, E., JANSEN, J. C. **Wastewater treatment: Biological and Chemical processes.** 2°Ed., Springer, N.Y., USA. 1997.

HER, J.; HUANG, J. **Influence of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carboun breakthrough.** *Bioresource Technology*, v.54, p.45-51. 1995.

HULSHOFF POL, L. W., CASTRO LOPES, S. I., LETTINGA, G., LENS, P. N. L., **Anaerobic sludge granulation**. Water Research, v38, p1376-1389.2004.

JENKINS, D.; HERMANOWICZ, S. W. **Principles of chemical phosphate removal. In: Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater - principles and practice**. 2° Ed. Lewis Publishers, N.y., 1991.

JETTEN, M. S. M., STROUS, M. VAN DE PAS-SCHOONEN, K. T., SCHALK, J., VAN DONGEN, G. J. M., VAN DE GRAAF, A. A., LOGEMANN, S., MUYZER, G., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., KUENEN, J. G. **The anaerobic oxidation of ammonium**. FEMS Microbiology, v.22, p.421-437. 1999.

KADLEC, R. H.; KNIGHT, R. L. **Treatment wetlands**. Boca Raton: Lewis Publishers, p.893. 1996.

KIELING, D. D., **Estudo da remoção biológica de nitrogênio a partir de lodo nitrificante cultivado em meio autotrófico sob condições anóxicas**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.2004.

KORNAROS, M., ZAFIRI, C., LYBERATOS, G., **Kinetics of denitrification by Pseudomonas denitrificans under growth conditions limited by carbon and/or nitrate or nitrite**. Wat. Environ. V68, p934-945. 1996.

LEE, N. M., WELANDER, T., **The effect of Different Carbon Sources on Respiratory Denitrification in Biological Wastewater Treatment**. Journal of Fermentation and Bioengineering. V82 n3, p277-285, 1996.

LIAO, P. H.; CHEN, A.; LO, K. V. **Removal of nutrient from swine manure wastewaters by ammonia stripping**. Biosource Technology, v. 54, 1995.

MARSILI-LIBELLI, S.; TABANI, F.. **Accuracy analysis of a respirometry for activated sludge dynamic modelling**. Water research, v.36, p. 1181-1192. 2002.

MATEJU, V., CIZINSKA, S., KREJCI, J., JANOCH, T., **Biological water denitrification review**. Enzyme and Microbial Technology 14, p170-183. 1992.

METCALF & EDDY, INC. **WATESWATER ENGINEERING - treatment, Disposal na Reuse**. 3rd ed. Mcgrw-hill, 1991.

MORA, F. R., GINER, G. F., ANDARA, A. R. ESTEBAN, J. LOMAS., **Effect of organic carbon shock loading on endogenous denitrification in sequential batch reactors**. Bioresource Technology, v88, p215-219, 2003.

MULDER, J. W. & VAN KEMPEN, R.. **N-removal by SHARON**. Water Quality Intern., Vol. 2, p. 30-31, 1997.

MULDER, A.; VAN DE GRAAF, A. A.; ROBERTSON, L. A.; KUENEN, J. G.. **Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor**. FEMS Microbiology Ecology, Vol. 16, p. 177-184, 1995.

NATION, J. L., **A new method using hexamethyldisilazane for preparation of soft tissues for scanning electron microscopy**. Stain Technology. V58, p347-351, 1983.

OLSSON, L.; NILSEN, J. **On-Line and in situ monitoring of biomass in submerged cultivation**. Tibtech, V. 15, p.517-522.1997.

PELISSER, M.L. **Remoção microbiológica de nitrogênio de águas residuárias da indústria frigorífica**. Dissertação (mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Eng. Química da UFSC - Florianópolis - SC. p. 104. 2001.

PERCHERON, G., BERNET, NICOLAS, MOLETTAS, R. **Interactions between methanogenic and nitrate reducing bacteria during the anaerobic digestion of an industrial sulfate rich wastewater**. Fems Microbiology Ecology. V29, p341-350. 1999.

PESSOTTO, C., **Bomba Ambiental**, Anuário Expressão Ecologia ano 15, N°141, p 36 - 40. 2005

PEYTON, B. M., MORMILE, M. R., PETERSEN, J. N., **Nitrate reduction with Halamonas Campisalis: Kinetics of denitrification at pH 9 and 12,5% NaCl.** Water Research, V35, p4237-4242,2001.

PHILIPS, S., VERSTRAETE, W., **Effect of repeated addition of nitrite to semi-continuous activated sludged reactors.** Bioresource Technology. V80, p73-82. 2001.

POLLICE, A., TANDOI, V., LESTINGI, C., **Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate.** Water Research, v36, p.2541-2546.2002.

OLIVA, L. C. H. C. **Tratamento de esgotos sanitários com reator anaeróbico de manta de lodo (UASB) protótipo: desempenho e respostas dinâmicas as sobrecargas hidráulicas.** São Carlos, 1997. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 218p.

RESENDE, A. V. **Agricultura e qualidade da água: Contaminação da água por nitrato.** Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento ISSN 1517-5111, 2002.

RIJN, J. V., TAL, Y., BARAK, Y., **Influence of volatile fatty acids on nitrite accumulation by a Pseudomonas stutzeri strain isolated from a denitrifying fluidized bed reactor.** Appl. Environ. Micro. V.62, p.2615-2620. 1996.

ROS, M. **Respirometry of activated sludge.** Technomic Publishing Company. Lancaster, Pennsylvania. 1993.

SÁNCHEZ, M.; MOSQUERA-CORRAL, A.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M. **Simple Methods for the Determination of the Denitrifying Activity of Sludges.** Bioresource Technology V.75 p.1-6.2000.

SANTANA, F. B., SANTOS, I. R., REGINATTO, V.,SCHIMIDELL, W.,SOARES, H. M, **Utilização de ensaios de atividade específica para a avaliação de um reator desnitrificante de mistura completa.** In:XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2002.

SANTOS, S. G., VARESCHE, M. B. A., ZAIAT, M. **Utilização de Metano como Doador de Elétrons para a Desnitrificação: Cinética e Condições Nutricionais.** In.: XIV SINAFERM. Florianopolis, SC. 2003.

SARIOGLU, M., HORAN, N. J., **Kinectic of denitrification proceses and experimental work for denitrification.** Water Research. V35, p545-549.2001.

SCHIMDT, I., SLIEKERS, O., SCHMID, M., BOCK, E., FUERST, J., KUENEN, J. G., JETTEN, M. S. M., STROUS, M., **New Concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater.** FEMS Microbiology Reviews 27 (2003) 481-492.

SCHMIDELL, W.; REGINATTO, V. S., **”Remoção de Nitrogênio”.** In: V Curso de Tratamento Biológico de Resíduos. Florianópolis, SC. 2005.

SILVA, S. M. C. P. **Desenvolvimento de uma nova concepção de tratamento de águas residuárias pela associação de processos anaeróbios e aeróbios.** São Paulo, 1992. Tese (mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

SOZEN, S., ORHON, D., **The effect of nitrite correction on the evaluation of the rate of nitrate utilization under anoxic conditions.** J. Chem. Technology Biotechnology. V74, p790-800.1999.

SPECTOR, M., **Concurrent biological nitrification and denitrification in wastewater treatment.** Water Environment Research, v.70, n.7, p.1242-1249. 1998.

STROUS, M., VAN GERVEN, E., ZHENG, P., KUENEN, J. G., JETTEN, M. S. M. **Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) process in different reactor configurations.** Water Research, v.31, n.8, p.1955-1962.

SURAMPALLI, R. Y., TYAGI, R. D., SCHEIBLE, O. K.; HEIDMAN, J. A. **Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors.** Bioresource Technology, v.61, p.151-157. 1997

SURMACZ-GÓRSKA, J., CICHON, A. & MIKSCH, K. **Nitrogen Removal from Wastewater with High Ammonia Nitrogen Concentration via Shorter Nitrification and Denitrification**. Water Science & Technology, 36(10), p. 73-78. 1997.

TAM, N. F. Y., LEUNG, G. L. W., WONG, Y. S. **The effect of external carbon loading on nitrogen removal in sequencing batch reactors**. Water Science and Technology. 30(6), p. 73-81. 1994.

TEIXEIRA, R. M., PEREIRA, E. B. PEREIRA, F. F., REGINATTO, V. S., SOARES, H. M., FURIGO Jr, A., **Remoção de Nitrogênio de Efluentes Agro-Industriais Usando Bioreatores**. In: XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Natal, RN.2002.

THOMSEN, J., GEEST, T., COX, R., **Mass spectrometric studies of the effect oh pH on the accumulation of intermediaries in denitrification by Paracoccus denitrificans**. Appl. Environ. Micro, v.60, p.536-541. 1994.

TIMMERMANS, P., VAN HAUTE, A., **Denitrification with methanol**. Water Research. V.17. p 1249-1255. 1983.

VAN HAANDEL, A., MARAIS, G. **O comportamento de sistema de lodo ativado**. Campina Grande. 1999

VAN DONGEN, L. G. J. M.; JETTEN, M. S. M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M., **The Combined Sharon/Anammox process: a sustainable method for N-removal from sludge water**. IWA Publishing, UK, 2001.

VARESCHE, M. B., ZAIAT, M., VIEIRA, L. G. T., VAZOLLER, R. F., FORESTI, E., **Microbial colonization of polyurethane foam matrices in horizontal-flow anaerobic immobilized-sludge reactor**. Appl Microbiology Biotechnology, V48, p534-538, 1997.

VAZOLLER, R. F., **Microbiologia de Lodos Ativados**. CETESB. Séries Manuais, Secretaria do Meio Ambiente. São Paulo. 1988.

VERSTRAETE, W.; PHILIPS, S. **Nitrification-denitrification processes and technologies in new contexts**. Environmental Pollution, 102, pp. 717-722. 1998

VOGEL, A. I. (1981). **Análise Inorgânica Quantitativa**. Quarta edição. Rio de Janeiro. Guanabara.

VON SPERLING, M., **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. Vol. 2. Editora FCO. UFMG. Belo Horizonte. Minas Gerais. 1996.

VON SPERLING, M., **Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Lodos Ativados**. Vol. 4. 2ª edição. Editora FCO. UFMG. Belo Horizonte. Minas Gerais. 1997.

WANG, J.; BALTZIS, B.; LEWANDOWSKI, G., **Fundamental denitrification kinetic studies with Pseudomonas denitrificans**. Biotech. Bioeng. V 47, p27-41.1995.

WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Orris E. Albertson (Chairman). **Nutrient Control. Manual of practice N°. FD-7**. Prepared by task force on nutrient control. 1991.

WIESMANN, U. **Biological nitrogen removal from wastewater**. In: Fletcher, A. (Ed) Advances in biochemical engineering. V.51, Springer-Verlag, Berlin. P.113-154. 1994.

YOO, H., AHN, K. H., LEE, H. J., KWAK, Y. J. SONG, K. G., **Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently-aerated reactor**. Water Research, V33,p145-154,1999.

ZDRADEK, C. P. **Seleção de Linhagens Oxidadoras de Amônio e Remoção de Nitrogênio via Nitrito em Reator Descontínuo Alimentado (SBR), sob Condições de Limitação de Oxigênio**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. 2005.

ANEXOS

ANEXO 1

Dados correspondentes ao acompanhamento do reator nos períodos de operação.

- Dados de entrada

Dias de operação	pH	Abs DQO	Diluição	Abs NO ₃	Diluição	DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	NO ₃ (mgN- NO ₃ .L ⁻¹)	DQO/NO ₃
1	7,52	0,059	10	0,172	10	1126,7	341,3	3,24
6	7,48	0,06	10	0,169	10	1147,1	362,6	3,36
7	7,51	0,06	10	0,179	10	1147,1	356,2	3,16
9	7,48	0,06	10	0,176	10	1147,1	349,8	3,22
12	7,52	0,065	10	0,173	10	1249,1	349,8	3,57
21	7,53	0,056	10	0,173	10	1065,5	349,8	3,05
23	7,55	0,068	10	0,173	10	1310,3	348,7	3,75
27	7,51	0,0635	10	0,173	10	1218,5	354,1	3,49
38	7,52	0,072	10	0,175	10	1391,9	347,7	3,48
41	7,51	0,065	10	0,172	10	1249,1	360,5	3,59
48	7,52	0,065	10	0,178	10	1249,1	345,5	3,46
55	7,51	0,057	10	0,171	10	1213,4	352,0	3,51
57	7,5	0,059	10	0,174	10	1269,8	358,4	3,45
64	7,5	0,06	10	0,177	10	1298,0	349,8	3,42
66	7,52	0,068	10	0,173	10	1509,3	347,7	3,30
69	7,5	0,065	10	0,172	10	1438,8	347,7	3,51
71	7,52	0,052	10	0,172	10	1072,6	347,7	3,08
75	7,5	0,052	10	0,172	10	1072,6	345,5	3,48
77	7,49	0,065	10	0,171	10	1438,8	358,4	3,54
79	7,52	0,05	10	0,177	10	1016,2	354,1	3,20
82	7,51	0,05	10	0,175	10	1016,2	349,8	3,25
84	7,5	0,052	10	0,173	10	1072,6	358,4	3,39
91	7,52	0,052	10	0,177	10	1072,6	358,4	2,99
93	7,5	0,051	10	0,177	10	1044,4	354,1	2,91
96	7,51	0,053	10	0,175	10	1100,8	349,8	3,11
99	7,51	0,05	10	0,173	10	1016,2	352,0	2,90
101	7,5	0,05	10	0,174	10	1016,2	362,6	2,89
105	7,5	0,052	10	0,179	10	1072,6	358,4	2,96
108	7,5	0,053	10	0,177	10	1100,8	347,7	3,07
111	7,52	0,055	10	0,172	10	1157,1	354,1	3,33
114	7,5	0,05	10	0,175	10	1016,2	347,7	2,87
116	7,52	0,051	10	0,172	10	1044,4	354,1	3,00
118	7,5	0,051	10	0,175	10	1044,4	343,4	2,95
125	7,52	0,053	10	0,17	10	1100,8	347,1	3,21
127	7,51	0,051	10	0,272	10	1295,3	347,1	3,52
131	7,5	0,046	10	0,272	10	1144,0	355,3	3,30
134	7,5	0,045	10	0,278	10	1113,7	351,2	3,13
137	7,5	0,05	10	0,275	10	1265,0	348,5	3,55
139	7,51	0,048	10	0,273	10	1204,5	355,3	3,55
142	7,51	0,047	10	0,278	10	1174,3	351,2	3,30
144	7,5	0,049	10	0,275	10	1234,8	341,3	3,52

Dados de entrada (continuação)

Dias de operação	pH	Abs DQO	Diluição	Abs NO ₃	Diluição	DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	NO ₃ (mgN- NO ₃ .L ⁻¹)	DQO/NO ₃
147	7,5	0,05	10	0,274	10	1265,0	349,8	3,62
150	7,51	0,045	10	0,273	10	1113,7	348,5	3,20
153	7,5	0,046	10	0,274	10	1144,0	349,8	3,27
156	7,5	0,043	10	0,278	10	1053,2	355,3	2,96
159	7,5	0,044	10	0,275	10	1083,5	351,2	3,08
165	7,5	0,045	10	0,278	10	1113,	355,3	3,13
167	7,49	0,044	10	0,276	10	1083,2	352,6	3,07
170	7,52	0,047	10	0,272	10	1174,3	347,1	3,38
174	7,5	0,045	10	0,277	10	1113,7	353,9	3,15
177	7,51	0,047	10	0,27	10	1174,3	344,4	3,41
181	7,5	0,05	10	0,272	10	1265,0	347,1	3,64
185	7,5	0,049	10	0,276	10	1234,8	352,6	3,50
189	7,5	0,053	10	0,271	10	1355,8	345,8	3,92
197	7,47	0,047	10	0,2	10	1104,6	339,3	3,25
198	7,5	0,048	10	0,21	10	1116,5	357,9	3,12
204	7,5	0,05	10	0,209	10	1175,4	356,0	3,30
219	7,52	0,05	10	0,207	10	1175,4	353,5	3,32
226	7,5	0,101	10	0,417	10	1237,71	342,7	3,25
232	7,5	0,055	10	0,521	10	1073,6	344,6	3,12
234	7,5	0,058	10	0,521	10	1165,0	344,6	3,38
239	7,5	0,048	10	0,265	10	1161,1	344,2	3,37
240	7,53	0,045	10	0,269	10	1081,0	349,5	3,09
241	7,5	0,049	10	0,28	10	1187,7	364,4	3,26
244	7,51	0,053	10	0,263	10	1294,5	341,5	3,49
245	7,48	0,05	10	0,276	10	1214,4	359,0	3,38
247	7,5	0,047	10	0,259	10	1134,4	336,1	3,38
249	7,52	0,048	10	0,263	10	1161,1	341,5	3,40
252	7,51	0,049	10	0,263	10	1187,7	341,5	3,48
255	7,5	0,051	10	0,265	10	1241,1	344,2	3,45
259	7,49	0,05	10	0,268	10	1214,1	348,2	3,49
262	7,45	0,048	10	0,269	10	1161,1	349,5	3,32
265	7,52	0,048	10	0,269	10	1161,1	349,5	3,32
268	7,51	0,049	10	0,262	10	1187,7	340,1	3,49
271	7,5	0,05	10	0,269	10	1214,4	349,5	3,47
276	7,5	0,051	10	0,265	10	1263,2	344,2	3,52
279	7,5	0,052	10	0,266	10	1293,0	345,5	3,74
282	7,51	0,048	10	0,272	10	1173,8	353,6	3,32
285	7,52	0,05	10	0,27	10	1233,4	350,9	3,51
287	7,51	0,05	10	0,268	10	1233,4	348,2	3,54
290	7,5	0,047	10	0,245	10	1144,0	317,2	3,52
292	7,5	0,047	10	0,255	10	1144,0	330,7	3,46

- Dados de entrada (continuação)

Dias de operação	pH	Abs DQO	Diluição	Abs NO ₃	Diluição	DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	NO ₃ (mgN- NO ₃ .L ⁻¹)	DQO/NO ₃
294	7,5	0,049	10	0,249	10	1203,6	322,6	3,55
297	7,51	0,05	10	0,265	10	1233,4	344,2	3,58
299	7,5	0,048	10	0,252	10	1173,8	326,6	3,53
302	7,5	0,056	10	0,27	10	1412,2	350,9	3,46
305	7,5	0,052	10	0,272	10	1293,0	353,6	3,48
307	7,5	0,05	10	0,273	10	1233,4	354,9	3,47
310	7,49	0,048	10	0,278	10	1173,8	361,7	3,25
312	7,52	0,045	10	0,28	10	1084,4	364,4	3,46
315	7,5	0,049	10	0,274	10	1203,6	356,3	3,38
317	7,51	0,051	10	0,268	10	1263,2	348,2	3,63
319	7,5	0,052	10	0,275	10	1293,0	357,6	3,62
321	7,5	0,05	10	0,277	10	1233,4	360,3	3,42
323	7,5	0,048	10	0,298	10	1173,8	388,6	3,02
326	7,47	0,05	10	0,3	10	1233,4	391,3	3,15
328	7,5	0,051	10	0,275	10	1263,2	357,6	3,53
332	7,5	0,053	10	0,272	10	1322,8	353,6	3,46

• Dados de Saída

Dias de operação	Abs DQO	Diluição	Abs NO ₃	Diluição	Abs NO ₂	Diluição	Abs NH ₄	Diluição
1	0,075	2	0,025	1	0,016	5	0,147	5
6	0,0615	2	0,0275	1	0,002	5	0,106	5
7	0,0815	2	0,018	1	0,045	5	0,1445	5
9	0,0715	2	0,0055	1	0,066	5	0,104	5
12	0,067	2	0,022	1	0,046	5	0,093	5
21	0,069	2	0,022	1	0,093	5	0,0695	5
23	0,0815	2	0,017	1	0,095	5	0,1025	5
27	0,0685	2	0,0155	1	0,099	5	0,083	5
38	0,077	2	0,0185	1	0,095	5	0,0825	5
41	0,0555	2	0,0185	1	0,050	5	0,0825	5
48	0,0555	2	0,0185	1	0,091	5	0,068	5
55	0,086	2	0,0345	1	0,091	5	0,082	5
57	0,0655	2	0,0655	1	0,103	5	0,064	5
64	0,058	2	0,0095	1	0,098	5	0,0625	5
66	0,076	2	0,007	1	0,102	5	0,094	5
69	0,0725	2	0,013	1	0,084	5	0,068	5
71	0,055	2	0,025	1	0,062	5	0,065	5
75	0,058	2	0,04	1	0,067	5	0,063	5
77	0,052	2	0,022	1	0,059	5	0,066	5
79	0,054	2	0,015	1	0,047	5	0,065	5
82	0,052	2	0,024	1	0,04	5	0,065	5
84	0,089	1	0,0685	1	0,052	5	0,062	5
91	0,078	1	0,015	1	0,057	5	0,071	5
93	0,075	1	0,03	1	0,047	5	0,06	5
96	0,078	1	0,04	1	0,05	5	0,06	5
99	0,074	1	0,028	1	0,037	5	0,063	5
101	0,075	1	0,019	1	0,042	5	0,048	5
105	0,076	1	0,023	1	0,045	5	0,06	5
108	0,08	1	0,044	1	0,04	5	0,057	5
111	0,074	1	0,03	1	0,04	5	0,052	5
114	0,076	1	0,028	1	0,043	5	0,06	5
116	0,079	1	0,025	1	0,04	5	0,05	5
118	0,073	1	0,029	1	0,07	5	0,064	5
125	0,058	1	0,03	1	0,041	5	0,05	5
127	0,041	1	0,097	1	0,04	5	0,0455	5
131	0,053	1	0,09	1	0,044	5	0,087	5
134	0,078	1	0,102	1	0,055	5	0,087	5
137	0,088	1	0,097	1	0,06	5	0,069	5
139	0,082	1	0,09	1	0,05	5	0,074	5
142	0,082	1	0,08	1	0,027	5	0,075	5
144	0,08	1	0,078	1	0,03	5	0,076	5
147	0,076	1	0,081	1	0,028	5	0,08	5
150	0,068	1	0,07	1	0,019	5	0,06	5
153	0,06	1	0,099	1	0,029	5	0,079	5
156	0,058	1	0,084	1	0,04	5	0,08	5
159	0,06	1	0,08	1	0,083	5	0,08	5
165	0,062	1	0,078	1	0,05	5	0,072	5
167	0,102	1	0,065	1	0,083	5	0,095	5
170	0,099	1	0,07	1	0,07	5	0,066	5
174	0,088	1	0,058	1	0,06	5	0,044	5
177	0,09	1	0,063	1	0,048	5	0,052	5
181	0,092	1	0,072	1	0,052	5	0,06	5
185	0,077	1	0,058	1	0,039	5	0,038	5
189	0,072	1	0,063	1	0,055	5	0,05	5
197	0,0725	1	0,068	1	0,097	5	0,135	5

- Dados de Saída (continuação)

Dias de operação	Abs DQO	Diluição	Abs NO ₃	Diluição	Abs NO ₂	Diluição	Abs NH ₄	Diluição
198	0,05	1	0,092	1	0,05	5	0,059	5
204	0,037	1	0,01	1	0,043	5	0,006	5
219	0,037	1	0,008	1	0,074	5	0,04	5
226	0,05	1	0,017	1	0,12	5	0,085	5
232	0,068	1	0,029	1	0,051	5	0,089	5
234	0,059	1	0,029	1	0,112	5	0,089	5
239	0,108	1	0,014	1	0,07	5	0,089	5
240	0,112	1	0,032	1	0,08	5	0,086	5
241	0,075	1	0,102	1	0,075	5	0,078	5
244	0,113	1	0,025	1	0,101	5	0,2	5
245	0,121	1	0,04	1	0,079	5	0,101	5
247	0,12	1	0,036	1	0,085	5	0,08	5
249	0,1	1	0,04	1	0,078	5	0,074	5
252	0,098	1	0,045	1	0,075	5	0,078	5
255	0,087	1	0,06	1	0,074	5	0,065	5
259	0,085	1	0,052	1	0,055	5	0,085	5
262	0,074	1	0,028	1	0,062	5	0,077	5
265	0,066	1	0,049	1	0,048	5	0,078	5
268	0,062	1	0,052	1	0,022	5	0,08	5
271	0,055	1	0,042	1	0,015	5	0,082	5
276	0,058	1	0,036	1	0,021	5	0,081	5
279	0,05	1	0,045	1	0,019	5	0,057	5
282	0,048	1	0,022	1	0,014	5	0,065	5
285	0,052	1	0,035	1	0,017	5	0,035	5
287	0,075	1	0,055	1	0,032	5	0,045	5
290	0,056	1	0,07	1	0,025	5	0,058	5
292	0,065	1	0,038	1	0,045	5	0,062	5
294	0,08	1	0,025	1	0,014	5	0,039	5
297	0,065	1	0,045	1	0,025	5	0,045	5
299	0,048	1	0,032	1	0,045	5	0,038	5
302	0,052	1	0,035	1	0,032	5	0,047	5
305	0,055	1	0,025	1	0,034	5	0,025	5
307	0,065	1	0,029	1	0,021	5	0,065	5
310	0,057	1	0,028	1	0,021	5	0,08	5
312	0,062	1	0,032	1	0,018	5	0,047	5
315	0,049	1	0,045	1	0,024	5	0,039	5
317	0,072	1	0,044	1	0,025	5	0,056	5
319	0,059	1	0,066	1	0,021	5	0,045	5
321	0,062	1	0,052	1	0,018	5	0,066	5
323	0,06	1	0,028	1	0,016	5	0,069	5
326	0,058	1	0,035	1	0,023	5	0,045	5
328	0,049	1	0,044	1	0,017	5	0,038	5
332	0,055	1	0,036	1	0,021	5	0,041	5

• Dados de Saída (continuação)

Dias de Operação	DQO (mgO ₂ /L)	NO ₃ (mgN- NO ₃ /L)	NO ₂ (mgN- NO ₂ /L)	NH ₄ (mgN- NH ₄ /L)	Ef. Rem DQO (%)	Ef. Rem NO ₃ (%)
1	290,6	3,3	3,1	14,98	74,21	99,04
6	235,5	3,8	0,0	10,1	79,47	98,87
7	317,1	1,8	12,1	14,6	72,35	99,50
9	276,3	0,0	18,8	9,8	75,91	100,00
12	257,9	2,6	12,6	8,9	79,35	99,23
21	266,1	2,6	27,0	5,8	75,02	99,23
23	317,1	1,6	27,6	9,7	75,80	99,54
27	264,1	1,2	28,8	7,4	78,33	99,63
38	298,7	1,9	27,6	7,3	78,53	99,45
41	211,0	1,9	13,8	7,3	83,10	99,44
48	211,0	1,9	26,5	5,6	83,10	99,46
55	406,1	5,3	26,3	7,2	66,53	98,45
57	290,5	11,9	30,1	5,1	77,37	96,59
64	248,3	0,0	28,5	4,9	80,87	100,00
66	349,7	0,0	29,8	8,7	76,83	100,00
69	330,0	0,7	24,2	5,6	77,06	99,78
71	231,4	3,3	17,4	5,2	78,42	99,04
75	248,3	6,5	18,9	5,0	76,85	98,12
77	214,5	2,6	16,4	5,4	85,09	99,22
79	225,8	1,1	12,7	5,2	77,78	99,67
82	214,5	3,1	10,5	5,2	78,89	99,12
84	211,5	7,6	14,3	4,9	80,28	97,80
91	180,5	0,0	15,8	5,9	83,17	99,99
93	172,06	2,1	12,7	4,6	83,53	99,39
96	180,5	3,6	13,6	4,6	83,60	98,98
99	169,2	1,9	9,6	5,0	83,35	99,45
101	172,0	0,6	11,2	3,2	83,07	99,82
105	174,8	1,1	12,1	4,6	83,70	99,67
108	186,1	4,1	10,5	4,3	83,09	98,83
111	169,2	2,1	10,5	3,7	85,37	99,37
114	174,8	1,9	11,5	4,6	82,79	99,46
116	183,3	1,4	10,5	3,5	82,45	99,57
118	166,4	2,0	19,8	5,1	84,07	99,42
125	124,1	2,1	10,9	3,5	88,72	99,36
127	99,2	10,6	10,5	2,9	92,34	96,94
131	135,5	9,6	11,8	7,8	88,15	97,21
134	211,2	11,3	15,2	7,8	81,03	96,82
137	241,4	10,6	16,7	5,7	80,91	96,97
139	223,3	9,6	13,6	6,3	81,46	97,22
142	223,3	8,3	6,5	6,4	80,98	97,66
144	217,2	8,0	7,4	6,5	82,40	97,71
147	205,1	8,4	6,8	7,0	83,78	97,58
150	180,9	6,9	4,0	4,6	83,75	98,00
153	156,7	10,9	7,1	6,9	86,30	96,89
156	150,7	8,8	10,5	7,0	85,69	97,51
159	156,7	8,3	23,9	7,0	85,53	97,63

• Dados de Saída (continuação)

Dias de Operação	DQO (mgO ₂ /L)	NO ₃ (mgN- NO ₃ /L)	NO ₂ (mgN- NO ₂ /L)	NH ₄ (mgN- NH ₄ /L)	Ef. Rem DQO (%)	Ef. Rem NO ₃ (%)
165	156,7	8,3	23,9	7,0	85,38	97,74
167	162,8	8,0	13,6	6,1	73,80	98,22
170	283,8	6,2	23,9	8,8	76,60	98,00
174	274,7	6,9	19,8	5,4	78,32	98,50
177	241,4	5,3	16,7	2,7	78,92	98,26
181	247,5	6,0	13,0	3,7	79,95	97,92
185	253,5	7,2	14,3	4,6	83,14	98,49
189	208,2	5,3	10,2	2,0	85,76	98,26
197	193,0	6,0	15,2	3,5	83,65	97,22
198	180,5	9,4	28,2	13,5	89,47	96,12
204	117,5	13,8	14,0	4,5	93,25	100,00
219	79,30	0,0	11,5	0,0	95,53	98,90
226	52,5	3,9	21,1	0,0	92,56	98,45
232	92,1	5,3	35,3	7,6	86,31	99,24
234	146,9	2,6	14,3	8,1	89,74	99,24
239	119,5	2,6	37,9	8,1	76,21	99,83
240	276,2	0,5	21,7	8,1	73,46	99,14
241	286,9	3,0	25,6	7,7	84,16	96,58
244	188,1	12,4	25,6	6,8	77,63	99,39
245	289,6	2,0	23,6	21,2	74,39	98,86
247	310,9	4,0	33,7	9,5	72,82	98,94
249	308,3	3,5	25,2	7,0	78,05	98,80
252	254,9	4,0	27,5	6,3	78,99	98,60
255	249,5	4,7	24,8	6,8	82,26	98,03
259	220,2	6,7	27,5	5,2	82,31	98,36
262	214,8	5,7	24,8	7,6	84,02	99,29
265	185,5	2,4	27,9	6,7	85,86	98,48
268	164,1	5,3	29,4	6,8	87,08	98,32
271	153,4	5,7	24,8	7,0	88,90	98,75
276	134,8	4,3	23,6	7,2	88,35	98,97
279	147,1	3,5	23,2	7,1	90,46	98,62
282	123,3	4,7	15,9	4,3	90,00	99,53
285	117,3	1,6	18,6	5,2	89,52	99,03
287	129,3	3,4	13,2	1,7	83,96	98,24
290	197,8	6,1	3,1	2,9	87,66	97,44
292	141,2	8,1	0,4	4,4	85,31	98,84
294	168,0	3,8	2,7	4,9	82,33	99,36
297	212,7	2,0	2,0	2,2	86,38	98,62
299	168,0	4,7	0,0	2,9	90,00	99,08
302	117,3	3,0	1,2	2,0	90,84	99,03
305	129,3	3,4	7,0	3,1	89,31	99,41
307	138,2	2,0	4,3	0,5	86,38	99,26
310	168,0	2,6	0,0	5,2	87,72	99,32
312	144,2	2,4	4,3	7,0	85,33	99,17
315	159,1	3,0	12,0	3,1	90,00	98,66
317	120,3	4,7	0,0	2,2	85,05	98,67
319	188,9	4,6	4,33	4,2	88,39	97,88
321	150,1	7,6	7,04	2,9	87,10	98,42
323	159,1	5,7	7,81	5,4	86,95	99,36
326	153,1	2,4	2,78	5,7	88,07	99,13
328	147,1	3,4	2,78	2,9	90,47	98,70
332	120,3	4,6	1,62	2,0	89,55	99,00

ANEXO 2

Experimentos em Diferentes Relações DQO/N

- DQO/N = 1,26

Tempo	pH	SST	D.P.	DQO	D.P.	NO ₃	D.P.	NO ₂	NH ₄
(h)		(g/L)		(mgO ₂ /L)		(mgN/L)		(mgN/L)	(mgN/L)
0	7,5	0,33	0,03	265,3	7,36	211,1	1,33	0,4	0,0
1	7,52	0,38	0,01	242,9	12,18	170,4	8,41	6,9	0,0
2	7,5	0,41	0,01	232,2	5,85	154,5	3,30	10,3	0,2
4	7,51	0,47	0,02	206,8	8,94	149,8	1,95	23,3	0,0
6	7,52	0,50	0,01	169,8	1,69	136,0	5,63	35,4	0,1
8	7,5	0,51	0,01	154,2	4,14	131,3	2,48	37,6	0,0
10	7,53	0,50	0,00	150,3	2,55	128,5	0,94	47,5	0,0
12	7,53	0,50	0,01	133,7	8,44	117,9	8,50	60,5	0,0
14	7,58	0,48	0,02	120,1	7,36	75,8	3,25	63,9	0,2
16	7,55	0,46	0,01	92,8	6,75	71,1	2,84	87,4	0,1
18	7,53	0,46	0,00	77,2	5,07	61,4	8,44	64,2	0,0
20	7,55	0,46	0,00	61,6	4,47	56,3	0,99	49,0	0,0

- DQO/N = 2,21

Tempo	pH	SST	D.P.	DQO	D.P.	NO ₃	D.P.	NO ₂	NH ₄
(h)		(g/L)		(mgO ₂ /L)		(mgN/L)		(mgN/L)	(mgN/L)
0	7,5	0,31	0,02	462,7	25,4	209,9	14,2	1,3	0,0
1	7,51	0,33	0,01	431,3	11,9	165,7	10,4	5,9	0,0
2	7,53	0,35	0,01	387,2	12,2	153,3	1,9	9,7	0,0
4	7,54	0,37	0,00	312,7	10,3	146,8	2,3	14,9	0,0
6	7,53	0,47	0,03	203,8	9,0	121,1	12,7	29,2	0,0
8	7,58	0,49	0,02	175,4	7,4	128,2	4,7	48,4	0,0
10	7,57	0,54	0,01	133,2	4,5	98,2	2,6	63,9	0,0
12	7,6	0,56	0,01	152,8	2,9	78,1	3,0	77,8	0,0
14	7,6	0,54	0,01	132,2	10,6	54,8	2,1	105,4	0,0
16	7,54	0,53	0,01	104,8	11,1	23,6	6,3	133,9	0,0
18	7,58	0,52	0,02	90,1	4,5	4,6	4,6	126,5	0,0
20	7,65	0,52	0,01	86,2	3,4	0,0	0,0	45,6	0,0

- DQO/N = 3,33

Tempo	pH	SST	D.P.	DQO	D.P.	NO ₃	D.P.	NO ₂	NH ₄
(h)		(g/L)		(mgO ₂ /L)		(mgN/L)		(mgN/L)	(mgN/L)
0	7,5	0,31	0,00	756,9	17,5	227,1	1,2	8,4	0,0
1	7,51	0,35	0,02	754,9	3,4	202,1	1,7	18,1	0,0
2	7,52	0,37	0,00	667,2	23,6	186,8	14,5	20,8	2,0
4	7,5	0,41	0,01	626,2	6,8	139,1	6,5	35,9	0,3
6	7,52	0,52	0,02	608,7	3,4	87,2	5,5	63,0	0,0
8	7,52	0,54	0,00	571,6	13,5	55,1	2,1	122,2	0,0
10	7,53	0,62	0,02	505,3	30,4	32,7	2,7	71,5	0,1
12	7,58	0,68	0,01	460,5	34,3	20,8	3,9	52,5	0,0
14	7,65	0,67	0,01	243,9	5,1	13,4	0,9	39,4	0,0
16	7,62	0,65	0,02	170,8	23,9	6,7	1,2	11,5	0,0
18	7,62	0,61	0,01	159,1	8,4	6,4	0,2	10,4	0,0
20	7,62	0,60	0,00	92,9	22,8	0,0	0,1	2,1	0,1

- DQO/N = 5,16

Tempo	pH	SST	D.P.	DQO	D.P.	NO ₃	D.P.	NO ₂	NH ₄
(h)		(g/L)		(mgO ₂ /L)		(mgN/L)		(mgN/L)	(mgN/L)
0	7,5	0,35	0,01	1048,5	8,5	203,7	5,4	1,3	0,0
1	7,52	0,37	0,01	965,2	47,3	124,2	1,6	3,5	0,0
2	7,51	0,39	0,03	881,9	64,1	86,4	3,8	3,5	0,0
4	7,49	0,43	0,01	950,5	17,0	64,1	5,1	13,7	0,0
6	7,52	0,48	0,02	739,7	37,0	49,9	7,9	28,9	0,0
8	7,52	0,54	0,03	612,2	25,0	23,3	2,3	127,4	0,0
10	7,51	0,60	0,03	461,7	12,2	9,3	4,2	86,5	0,0
12	7,52	0,66	0,04	315,6	2,1	5,0	0,8	39,1	0,0
14	7,53	0,64	0,02	297,0	13,5	1,7	3,6	14,0	0,0
16	7,51	0,63	0,03	270,5	4,2	0,6	1,0	5,9	0,0
18	7,52	0,62	0,02	263,6	4,5	0,0	0,0	6,9	0,0
20	7,52	0,58	0,00	254,3	6,2	0,0	0,0	5,9	0,0

- DQO/N = 5,78

Tempo	pH	SST	D.P.	DQO	D.P.	NO ₃	D.P.	NO ₂	NH ₄
(h)		(g/L)		(mgO ₂ /L)		(mgN/L)		(mgN/L)	(mgN/L)
0	7,5	0,33	0,01	1220,1	19,3	211,3	10,8	2,4	0,4
1	7,52	0,36	0,01	1077,7	52,1	148,2	10,3	11,3	0,2
2	7,52	0,41	0,01	950,0	21,5	134,7	1,7	32,6	3,3
4	7,53	0,49	0,00	830,8	58,2	123,4	6,4	66,2	1,1
6	7,51	0,61	0,00	730,7	75,8	73,8	5,1	96,0	1,1
8	7,52	0,68	0,00	684,0	40,0	50,0	4,1	101,1	5,4
10	7,52	0,73	0,00	617,3	18,9	8,8	0,4	53,1	3,9
12	7,53	0,73	0,01	513,3	5,5	5,8	0,7	38,0	2,0
14	7,52	0,72	0,00	424,9	7,7	3,1	0,6	26,4	0,7
16	7,52	0,73	0,01	409,3	9,4	0,0	0,7	2,8	0,0
18	7,52	0,73	0,00	403,1	9,4	0,0	5,1	1,2	3,4
20	7,54	0,73	0,01	367,0	7,6	0,0	0,9	0,5	0,0

- DQO/N = 8,64

Tempo	pH	SST	D.P.	DQO	D.P.	NO ₃	D.P.	NO ₂	NH ₄
(h)		(g/L)		(mgO ₂ /L)		(mgN/L)		(mgN/L)	(mgN/L)
0	7,5	0,37	0,02	1900,7	58,2	220,9	5,5	8,4	0,0
1	7,53	0,43	0,02	1545,2	133,8	180,8	20,1	18,5	1,26
2	7,55	0,51	0,01	1329,3	88,0	169,0	10,8	26,6	0,43
4	7,57	0,66	0,00	1202,4	58,2	128,3	1,3	34,4	0,00
6	7,59	0,68	0,03	1138,9	58,2	104,9	1,0	62,6	0,00
8	7,61	0,76	0,02	923,0	66,0	57,7	3,4	99,0	0,55
10	7,6	0,84	0,01	748,6	46,5	34,5	1,1	111,4	0,00
12	7,64	0,88	0,03	535,3	63,4	30,1	0,7	81,6	0,00
14	8,02	0,96	0,01	484,5	35,2	23,9	0,4	21,2	2,56
16	7,74	0,96	0,02	433,7	30,5	13,7	0,7	10,8	0,00
18	8,03	0,96	0,00	391,9	22,6	5,5	0,2	10,8	0,00
20	8,01	0,95	0,01	382,7	3,2	3,6	0,7	9,2	0,00

ANEXO 3

Experimentos em Diferentes concentrações S_0/X_0 , com concentrações de $X_0 = \text{cte}$

- $S_0/X_0 = 0,88 \text{ gN-NO}_3/\text{gSST}$

Tempo	pH	SST	D.P.	DQO	D.P.	NO ₃	D.P.	NO ₂	NH ₄
(h)		(g/L)		(mgO ₂ /L)		(mgN/L)		(mgN/L)	(mgN/L)
0	7,5	0,23	0,02	755,3	6,9	202,4	1,9	5,7	0,1
1	7,5	0,26	0,02	729,5	6,0	181,1	2,9	6,1	2,2
2	7,52	0,30	0,01	703,6	15,0	171,5	3,4	16,2	3,3
4	7,5	0,35	0,00	685,7	6,9	142,6	3,9	35,5	0,0
6	7,53	0,41	0,00	673,8	34,4	134,9	8,7	37,5	0,0
8	7,52	0,42	0,00	650,0	15,0	118,4	7,5	46,0	0,0
10	7,51	0,44	0,01	592,4	15,8	102,8	2,0	54,9	0,0
12	7,52	0,44	0,00	457,3	24,8	87,2	1,5	66,1	0,0
14	7,51	0,45	0,02	373,8	18,2	64,6	13,0	68,8	0,0
16	7,52	0,45	0,00	344,0	9,1	16,0	3,3	52,5	0,0
18	7,5	0,45	0,01	258,6	11,9	5,3	3,0	34,0	0,9
20	7,52	0,44	0,01	238,7	12,4	0,0	0,0	14,6	2,0

- $S_0/X_0 = 0,74 \text{ gN-NO}_3/\text{gSST}$

Tempo	pH	SST	D.P.	DQO	D.P.	NO ₃	D.P.	NO ₂	NH ₄
(h)		(g/L)		(mgO ₂ /L)		(mgN/L)		(mgN/L)	(mgN/L)
0	7,5	0,31	0,00	756,9	17,5	227,1	1,2	8,4	0,0
1	7,51	0,35	0,02	754,9	3,4	202,1	1,7	18,1	0,0
2	7,52	0,37	0,00	667,2	23,6	186,8	14,5	20,8	2,0
4	7,5	0,41	0,01	626,2	6,8	139,1	6,5	35,9	0,3
6	7,52	0,52	0,02	608,7	3,4	87,2	5,5	63,0	0,0
8	7,52	0,54	0,00	571,6	13,5	55,1	2,1	122,2	0,0
10	7,53	0,62	0,02	505,3	30,4	32,7	2,7	71,5	0,1
12	7,58	0,68	0,01	460,5	34,3	20,8	3,9	52,5	0,0
14	7,65	0,67	0,01	243,9	5,1	13,4	0,9	39,4	0,0
16	7,62	0,65	0,02	170,8	23,9	6,7	1,2	11,5	0,0
18	7,62	0,61	0,01	159,1	8,4	6,4	0,2	8,4	0,0
20	7,62	0,60	0,00	126,9	22,8	0,0	0,1	6,1	0,1

- $S_0/X_0 = 0,53 \text{ gN-NO}_3/\text{gSST}$

Tempo	pH	SST	D.P.	DQO	D.P.	NO ₃	D.P.	NO ₂	NH ₄
(h)		(g/L)		(mgO ₂ /L)		(mgN/L)		(mgN/L)	(mgN/L)
0	7,5	0,4	0,00	755,3	6,9	214,8	4,8	10,4	1,1
1	7,5	0,5	0,01	620,2	47,8	183,3	15,4	20,4	4,6
2	7,51	0,5	0,01	604,3	27,3	165,1	2,5	37,8	1,4
4	7,54	0,6	0,01	503,0	10,3	120,3	7,5	75,7	0,0
6	7,54	0,6	0,01	457,3	6,9	94,5	4,8	87,4	0,0
8	7,52	0,7	0,01	398,7	4,2	66,8	3,4	102,1	0,0
10	7,53	0,7	0,00	354,0	8,4	42,0	9,4	83,9	0,0
12	7,52	0,7	0,01	328,0	48,4	16,9	1,5	53,3	0,0
14	7,51	0,7	0,00	302,1	0,0	8,8	0,8	32,8	0,0
16	7,48	0,7	0,01	288,2	7,5	6,2	0,7	16,2	0,0
18	7,53	0,7	0,01	276,3	9,6	0,0	0,0	10,4	0,0
20	7,52	0,6	0,01	267,4	7,5	0,0	0,0	9,2	0,0

- $S_0/X_0 = 0,41 \text{ gN-NO}_3/\text{gSST}$

Tempo	pH	SST	D.P.	DQO	D.P.	NO ₃	D.P.	NO ₂	NH ₄
(h)		(g/L)		(mgO ₂ /L)		(mgN/L)		(mgN/L)	(mgN/L)
0	7,5	0,51	0,01	726,0	37,5	208,7	2,20	2,45	0,00
1	7,51	0,57	0,00	711,1	22,8	170,6	7,72	22,37	0,00
2	7,5	0,64	0,01	681,3	52,3	132,1	4,80	42,49	0,00
4	7,52	0,68	0,02	626,7	45,5	104,4	1,99	74,99	0,00
6	7,52	0,71	0,01	591,9	43,0	82,1	2,53	99,75	0,00
8	7,52	0,72	0,01	442,9	22,8	60,5	5,59	102,07	0,00
10	7,51	0,74	0,01	385,8	10,5	35,6	2,40	84,28	0,00
12	7,52	0,76	0,01	378,3	0,0	14,1	1,89	65,32	0,00
14	7,52	0,75	0,02	303,4	81,7	3,2	0,94	42,10	0,00
16	7,53	0,75	0,02	343,1	33,6	0,0	4,59	16,57	0,67
18	7,51	0,75	0,02	271,1	31,6	0,0	4,80	9,99	2,56
20	7,52	0,74	0,01	243,8	8,6	0,0	1,10	9,21	3,39

ANEXO 4

Experimentos em Diferentes concentrações S_0

- $S_0 = 102,9 \text{ mg N-NO}_3/\text{L}$

Tempo	pH	SST	D.P.	DQO	D.P.	NO ₃	D.P.	NO ₂	NH ₄
(h)		(g/L)		(mgO ₂ /L)		(mgN/L)		(mgN/L)	(mgN/L)
0	7,5	0,34	0,01	357,5	4,6	102,9	5,5	1,6	0,0
1	7,52	0,37	0,00	345,4	3,5	60,9	20,1	23,9	0,0
2	7,53	0,42	0,01	317,3	12,5	47,4	10,8	32,0	0,8
4	7,48	0,49	0,01	256,2	15,9	42,9	1,3	41,7	0,1
6	7,5	0,52	0,00	262,2	8,5	26,3	1,0	47,1	0,0
8	7,51	0,53	0,00	230,6	10,6	12,1	3,4	69,2	0,0
10	7,52	0,54	0,00	190,0	4,3	8,2	1,1	81,2	0,0
12	7,53	0,55	0,02	146,9	7,6	6,2	0,7	68,8	0,0
14	7,5	0,55	0,01	134,9	12,2	6,0	0,4	42,1	0,0
16	7,51	0,54	0,00	120,8	3,0	6,0	0,7	25,1	1,4
18	7,52	0,54	0,01	108,8	5,2	0,0	0,2	2,6	0,5
20	7,52	0,52	0,00	95,7	7,6	0,0	0,7	2,2	1,0

- $S_0 = 227,1 \text{ mgN-NO}_3/\text{L}$

Tempo	pH	SST	D.P.	DQO	D.P.	NO ₃	D.P.	NO ₂	NH ₄
(h)		(g/L)		(mgO ₂ /L)		(mgN/L)		(mgN/L)	(mgN/L)
0	7,5	0,31	0,00	756,9	17,5	227,1	1,2	8,4	0,0
1	7,51	0,35	0,02	754,9	3,4	202,1	1,7	18,1	0,0
2	7,52	0,37	0,00	667,2	23,6	186,8	14,5	20,8	2,0
4	7,5	0,41	0,01	626,2	6,8	139,1	6,5	35,9	0,3
6	7,52	0,52	0,02	608,7	3,4	87,2	5,5	63,0	0,0
8	7,52	0,54	0,00	571,6	13,5	55,1	2,1	122,2	0,0
10	7,53	0,62	0,02	505,3	30,4	32,7	2,7	71,5	0,1
12	7,58	0,68	0,01	460,5	34,3	20,8	3,9	52,5	0,0
14	7,65	0,67	0,01	243,9	5,1	13,4	0,9	39,4	0,0
16	7,62	0,65	0,02	170,8	23,9	6,7	1,2	11,5	0,0
18	7,62	0,61	0,01	159,1	8,4	6,4	0,2	8,4	0,0
20	7,62	0,60	0,00	126,9	22,8	0,0	0,1	6,1	0,1

- $S_0 = 315 \text{ mgN-NO}_3/\text{L}$

Tempo	pH	SST	D.P.	DQO	D.P.	NO ₃	D.P.	NO ₂	NH ₄
(h)		(g/L)		(mgO ₂ /L)		(mgN/L)		(mgN/L)	(mgN/L)
0	7,5	0,32	0,00	1161,6	11,78	315,0	6,61	7,46	0,01
1	7,5	0,38	0,03	1117,9	46,25	250,7	44,09	15,15	0,04
2	7,52	0,45	0,04	1012,6	51,33	187,1	18,41	29,72	0,01
4	7,52	0,49	0,03	902,1	15,42	143,1	33,19	64,29	0,01
6	7,51	0,54	0,03	884,1	31,16	102,3	45,82	96,66	0,01
8	7,52	0,63	0,02	713,2	38,16	42,8	15,95	118,87	0,02
10	7,52	0,68	0,01	701,6	43,61	13,9	2,93	174,13	0,05
12	7,53	0,67	0,00	682,4	5,45	9,5	5,05	129,84	0,02
14	7,55	0,67	0,01	655,4	30,84	0,0	1,72	106,37	0,01
16	7,52	0,66	0,01	575,7	24,78	0,0	2,20	91,00	0,01
18	7,52	0,66	0,00	524,3	7,71	0,0	1,17	63,71	0,01
20	7,53	0,67	0,01	514,0	42,46	0,0	2,21	18,39	0,01

- $S_0 = 415 \text{ mgN-NO}_3/\text{L}$

Tempo	pH	SST	D.P.	DQO	D.P.	NO ₃	D.P.	NO ₂	NH ₄
(h)		(g/L)		(mgO ₂ /L)		(mgN/L)		(mgN/L)	(mgN/L)
0	7,5	0,31	0,02	1464,9	70,7	414,9	14,33	3,8	0,0
1	7,50	0,40	0,01	1423,8	62,3	376,7	28,72	13,1	0,0
2	7,52	0,43	0,03	1321,0	23,6	281,9	4,80	16,4	0,0
4	7,5	0,52	0,03	1249,1	40,8	234,2	12,71	54,1	0,0
6	7,48	0,55	0,01	1187,4	15,4	154,6	6,88	110,8	0,1
8	7,52	0,60	0,02	1130,9	32,1	72,6	20,65	136,7	0,2
10	7,52	0,64	0,02	1043,5	23,6	41,7	18,02	191,7	0,0
12	7,52	0,70	0,02	992,1	102,7	20,0	2,70	240,3	0,0
14	7,51	0,69	0,01	848,2	30,8	6,2	2,02	237,0	2,1
16	7,52	0,68	0,00	760,8	8,9	0,0	2,70	203,0	0,3
18	7,51	0,68	0,02	750,6	72,9	0,0	0,67	191,7	0,6
20	7,52	0,68	0,01	719,7	38,8	0,0	1,75	173,9	0,6

- $S_0 = 512 \text{ mg N-NO}_3/\text{L}$

Tempo	pH	SST	D.P.	DQO	D.P.	NO ₃	D.P.	NO ₂	NH ₄
(h)		(g/L)		(mgO ₂ /L)		(mgN/L)		(mgN/L)	(mgN/L)
0	7,52	0,3	0,01	1794,8	27,8	512,3	5,4	3,0	0,01
1	7,52	0,4	0,01	1702,3	24,5	485,0	35,6	10,7	0,01
2	7,51	0,5	0,02	1677,6	32,5	407,3	14,5	28,9	0,01
4	7,53	0,6	0,02	1594,4	28,3	354,5	15,6	84,5	0,00
6	7,52	0,6	0,02	1440,2	96,3	267,3	7,2	162,6	0,01
8	7,53	0,7	0,00	1267,5	37,0	212,1	9,8	295,3	0,03
10	7,51	0,7	0,00	1051,6	46,6	168,6	3,8	253,2	0,01
12	7,52	0,7	0,01	974,5	45,6	100,1	5,0	238,5	0,01
14	7,53	0,7	0,01	894,4	14,1	42,4	3,8	184,9	0,01
16	7,52	0,7	0,00	869,7	32,0	16,9	0,6	178,4	0,02
18	7,53	0,7	0,01	838,9	14,1	19,0	2,5	173,5	0,01
20	7,52	0,7	0,02	832,7	33,4	16,1	0,8	172,7	0,01